

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

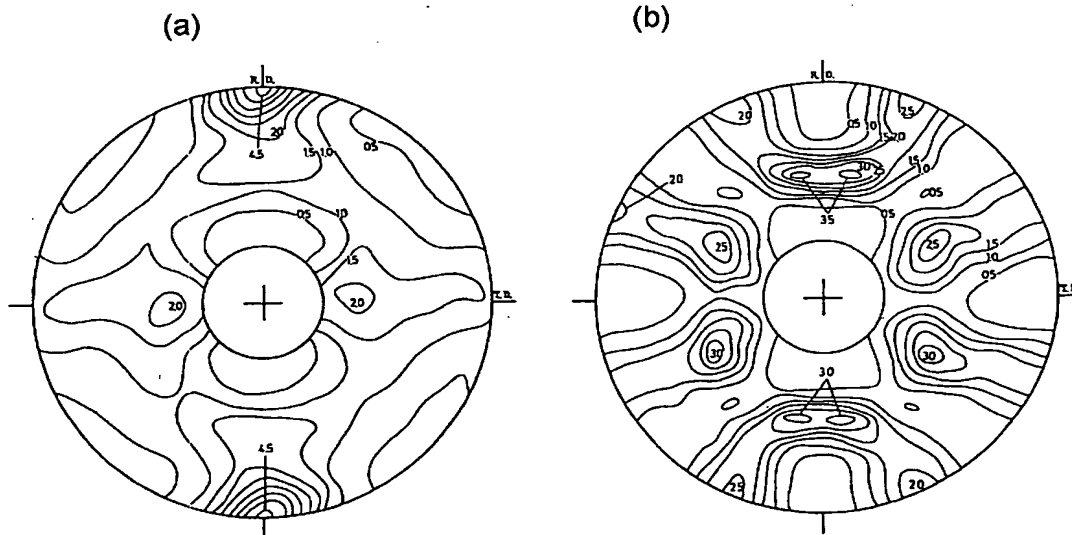
(10) 国際公開番号
WO 03/087420 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C22C 38/00, C21D 8/12, H01F 1/16 特願 2002-328477
2002 年 11 月 12 日 (12.11.2002) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04039 特願 2002-332555
2002 年 11 月 15 日 (15.11.2002) JP
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003) 特願 2003-49638 2003 年 2 月 26 日 (26.02.2003) JP
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-92809 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP
特願 2002-238101 2002 年 8 月 19 日 (19.08.2002) JP
特願 2002-299367 2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本間 穂高 (HONMA, Hotaka) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富 2 0-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 広田 芳明 (HIROTA, Yoshiaki) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: DIRECTIONAL HOT ROLLED MAGNETIC STEEL SHEET OR STRIP WITH EXTREMELY HIGH ADHERENCE TO COATING AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板およびその製造方法



(57) Abstract: A unidirectional hot rolled magnetic steel sheet or strip or two-way directional hot rolled magnetic steel sheet or strip as a soft magnetic material for use in electrical appliances. In particular, a directional hot rolled magnetic steel sheet or strip with extremely high adherence to coating, which steel sheet or strip is composed of, in terms of mass%, 2.5 to 4.5% of Si, 0.01 to 0.4% of Ti, 0.005% or less of each of C, N, S and O and the remainder consisting essentially of Fe and unavoidable impurities, characterized in that a surface thereof is provided with a coating constituted of a C compound of Ti, or Ti and at least one member of Nb, Ta, V, Hf, Zr, Mo, Cr and W; and a process for producing the same.

(57) 要約: 本発明は、電気機器に用いられる軟磁性材料である一方向性電磁鋼板および二方向性電磁鋼板に関し、質量%で、Si: 2.5%~4.5%、Ti: 0.01%~0.4%、C、N、S、Oをそれぞれ0.005%以下を含み残部実質的にFeおよび

[続葉有]



WO 03/087420 A1



〒293-8511 千葉県 富津市 新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 近藤 泰光 (KONDO, Yasumitsu) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 久保 祐治 (KUBO, Yuji) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 瀬沼 武秀 (SENUMA, Takehide) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 中村 修 (NAKAMURA, Shuichi) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都 港区 虎ノ門 三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

不可避免の不純物からなる鋼板であって、その表面に Ti、あるいは Ti と Nb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、W のうちの 1 種以上の C 化合物からなる皮膜を有する事を特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板とその製造方法。

明 細 書

皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板およびその製造方法

技術分野

本発明は、電気機器に用いられる軟磁性材料である一方向性電磁鋼板および二方向性電磁鋼板に関する。

背景技術

方向性電磁鋼板は変圧器、回転機、リアクトル等の鉄心材料として、工業的に最も一般的に用いられる軟磁性材料である。方向性電磁鋼板が他の鉄心用軟磁性材料と比較して際だって有する特徴としては、磁性機器のエネルギー出力指標である磁束密度を大きく取ることができる体心立方結晶構造である鉄系材料であって、かつ、本多、茅によって発見され、物理学で用いられるミラー指数で $\langle 100 \rangle$ と表現される、結晶の格子を基準にした際の最も容易に磁化される方位を、各結晶粒毎に比較的揃えられていることが挙げられる。

従って、方向性電磁鋼板は、多結晶鋼板でありながら単結晶鋼板であるかのごとく特定方向への磁化特性が優れており、小さな磁化力で大きな磁束密度を出力として得ることができる工業製品として望ましい材料である。

方向性電磁鋼板は、一般に二次再結晶と呼ばれる現象を活用して結晶の磁化容易軸を特定方向に揃えるのであるが、これが工業技術として公に開示された最も早い例は、P. N. Gossによる、U. S. Pat. 1965559（1934年）であろう。当該技術に依れば、二次再結晶は、シリコンを多く含んだ鋼に第二分散相と

して、主にマンガンと硫黄の化合物からなる微細粒子を体心立方鉄合金の中に分散させ、冷間圧延と焼鈍を組み合わせることで二次再結晶を発現させている。

この時得られた二次再結晶組織の特徴としては、通常数十～数百 μm である筈の結晶粒が板厚を貫通して数 mm まで成長し、かつ、このような異常成長した結晶粒だけで鋼板全体が覆われたことが挙げられる。

このような冶金現象に学問的解釈を与えた一つの提案が、May と Turnbull の論文 (Trans. Met. Soc. AIME vol. 212 (1958年) p 769) である。

彼らに依れば、鋼においては、圧延と焼鈍により元々持っていた結晶粒方位が変化するが、ある特定の条件では、その方位が比較的決まった方向に纏まる傾向にあり、その纏まった方向が、 $\langle 100 \rangle$ 方位を圧延方向に持った結晶粒と特殊な方位関係にあって、それは、即ち、両者を区切る結晶粒界の性質が他の結晶粒界と異なったものになり、その結果、鋼中に微細分散された Mn と S の化合物との相互作用がこの特殊な粒界だけ小さくなって、高温下で優先的に動きやすくなる。

彼らは、さらにこの考え方を数式化して定量提示しているが、その際、微細分散された化合物相は、その大きさと数だけがパラメータとして取り込まれており、構成元素については特に指定されなかった。

彼らの考え方が正しいとすれば、二次再結晶の発現要件として鋼中に微細分散させられる第二相は如何なる物質でもよいことになるが、これを実証したのが、松岡らによる研究論文 (鉄と鋼 vol. 52 (1966年) No. 10 p. 79、p. 82、Trans. I S I J Vol. 7 (1967年) p. 19) と言えよう。

彼らは、MnとSの化合物の他に、TiとC、Nの化合物を鋼中に析出させ、このような特殊な粒界を優先的に駆動させる第二分散相として活用して二次再結晶を発現させた。また、MayとTurnbullはTiとSの化合物を活用した研究を発表している（J. Appl. Phys. vol. 30 No. 4（1959年）p. 2105）。

ところで、方向性電磁鋼板の磁気特性向上の試みはたゆまずなされ、田口と坂倉は、P. N. Grossの発明よりも遙かに磁気特性の優れた工業製品を発明した（特公昭33-4710号）。その概要は以下のとおりである。

一方向性電磁鋼板の結晶粒はミラー指数で $\{110\} \langle 001 \rangle$ と表示される結晶方位が圧延方向に揃った状態になっているが、その揃い方は完全ではなく、若干の分散を持っていて、田口と坂倉は、この分散を格段に小さくすることで一方向性電磁鋼板の磁気特性を大きく向上させたのである。

彼らの用いた冶金的製造方法もP. N. Grossの方法と大きく異なり、即ち、鋼中に微細分散させる第二相として、P. N. Grossがその大部分にMnとSの化合物を用いたのに対し、田口と坂倉は、これに加えてAlとNの化合物も同時に用いた。さらに、これだけでは磁気特性はかえって劣化したのであるが、P. N. Grossが熱延板を素材として焼鈍を挟む二段冷延法を用いて最終圧延率を60～65%程度としたのに対し、田口と坂倉は、80%程度あるいはそれを超える一段強圧延を施したのである。その結果、磁化力80 A/mにおける50 Hzでの磁束密度、即ち、B₈値が1.88 Tを超える高品位の方向性電磁鋼板が発明されたのである。

両者の技術的相違は、図1（a），（b）に示す、冷延後引き続き施された脱炭焼鈍板の、X線回折法による集合組織測定結果を見

れば瞭然である。即ち、図1 (a) においては、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ と、 $\{111\}$ 面が圧延面に平行な方位群の二つが主方位となっているのに対し、図1 (b) では、 $\{111\} \langle 112 \rangle$ と、そこから $\{411\} \langle 148 \rangle$ を経て $\{100\} \langle 012 \rangle$ 近傍方位にわたるスケルトン方位群が主方位となっている。

当然、二次再結晶する $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位と、それに蚕食される脱炭焼鈍板主方位群との方位関係は異なり、従って、 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位粒を囲む粒界の性質は両者で異なり、微細析出相との相互作用も異なると考えることができる。

さて、田口と坂倉の方法による一段強圧延法での二次再結晶も、二段圧延法においてMayとTurnbullの研究で提示されるように、微細析出相の数と大きさが主要因子であってその構成元素には依らないのであろうか。

この疑問に対する答えが多く得られない理由を想像するに、その一つとして、方向性電磁鋼板の製品要件による制約が研究開発指向を抑え気味にしているのであろう。即ち、方向性電磁鋼板は、ただ単に二次再結晶した $\{110\} \langle 001 \rangle$ 方位粒で覆われた鋼板と言うだけでは実用磁性材料として成立し得ない。

まず、第一に、二次再結晶に活用された微細析出相は、最終製品段階で鋼中から取り除かれなければならない。なぜならば、磁化過程において、その本質は、鋼板中に細かく分布する磁区の境界である磁壁の移動なのであるが、微細析出相は、磁壁と相互作用をしてその移動を遅延させ、即ち、磁化特性を劣化させるからである。

一方、一段強圧延法は、その技術の本質から明らかなように、二段圧延法より多くの微細析出相を必要としている。従って、二次再結晶後にこれを取り除くのに、より多くの工程を要する可能性が発生し、その観点から、使用可能な析出相組成に制約が発生すると考

えられる。

然るに、従来法によるMnSあるいはAlN微細析出相は、二次再結晶後の焼鈍雰囲気と反応して鋼中から除去することが容易であることが知られている。

第二に、方向性電磁鋼板は、その表面に電気抵抗の高い皮膜を有している必要がある。それは、電磁鋼板を電気機器の鉄心材料に用いるとき、電磁気の誘導原理を適用するのであるが、これは、また、必然的に鋼板内に渦電流を発生させエネルギー効率を低下させ、時には、鋼板内で発熱して機器の機能に障害を与えることさえあり、これを最小限に食い止めるために、せめて積層された鋼板間を渡る渦電流を阻止して、その最小化に努める必要があるからである。

然るに、従来法による方向性電磁鋼板においては、二次再結晶焼鈍を行う際、高温であることから発生しやすい鋼板の焼き付きを防止するMgO等の酸化物が鋼成分と反応して皮膜を形成し、その役を成しており、あるいは、さらに引き続く平坦化焼鈍と同時に絶縁性コーティングを付着させることもなされているが、この様な化学反応に適しあるいは悪影響を及ぼさない析出物となっているかどうかの実現性を決定づける。

特に、絶縁性物質は金属ではあり得ず、従って、皮膜として鋼に良好に密着することはきわめて厳しい技術基準となっており、ひいては、二次再結晶のための微細析出相の組成にも大きな制約を与えることになっているのである。

ところで、現在工業化されてる方向性電磁鋼板の製造方法を検討すると、冷延後に、ほぼ必ず、脱炭焼鈍が導入されている。炭素は、実は、二次再結晶の進行それ自体には全く不要な元素であるが、田口と坂倉の方法では、溶製段階で調整されたMnSとAlNを適切な大きさと数に分布析出させるために必要な鋼成分であり、即ち

、二次再結晶の準備のための元素で、二次再結晶のための焼鈍工程前に鋼中から除去しなければならない。

また、この方法では、実は、熱延に先立つ鋼塊またはスラブの加熱を1350℃以上という超高温で実施しなければならないのであるが、この大きな負担を回避するために、菅らは特開昭59-56522号に開示される新たな技術を発明し、そして、この方法であれば炭素を予め鋼中に含有させる必要性が低下し脱炭焼鈍を省略することも可能と考えられるが、しかし、この方法では、冷間圧延から二次再結晶焼鈍に至るまでに、鋼板外部から窒素を鋼中にドーピングする必要があり、結果として、鋼板表面の繊細な化学反応を制御するための精密な雰囲気焼鈍工程を導入する負荷は避けられないのである。

結論的に言えば、従来技術においては、二次再結晶の冶金原理に鑑みて本来不要であるべき脱炭焼鈍もしくは冷延と二次再結晶焼鈍に挟まれた独立工程としての焼鈍工程を、省略することが困難となっているのである。

この課題については、実は、河面らによる発明、例えば、特開昭55-73818号等が、さらなる検討対象となりうる。彼らは、旧来の方法を応用し、溶製段階で鋼中に炭素を含有させず、二次再結晶鋼板を得ることに成功した。

しかし、実際には、二次再結晶焼鈍に先立つ冷延後の焼鈍を完全には省略できない。なぜなら、方向性電磁鋼板の製品要件である皮膜を形成するために、鋼板表面に僅かな酸化層を形成させて二次再結晶焼鈍に必要な焼鈍分離剤の一部と反応させなければならず、そのための湿潤雰囲気中焼鈍を導入する方が技術的に容易であったのである。

さらには、やはり、熱延に先立つ鋼塊あるいはスラブの加熱温度

が1350℃以上の超高温でなければならず、大きな負担を強いられる技術であることに変わりはない。

これに対して、松岡は、前述のとおり、1966～1967年にかけて、Gossの二段圧延法を元にし、従来とは全く異なる析出物、即ち、TiC、VC、VN、NbC、NbN、ZrC、BNを用い、かつ、MnSを用いない二次再結晶法を発表した。

これは、上述の議論からすると極めて画期的で、即ち、脱炭焼鈍を行わず冷延板をそのまま二次再結晶焼鈍に供し、 $\{110\} <001>$ 方位二次再結晶粒で鋼板全体を覆ったのである。

彼は、その時の発表で、熱延前鋼塊加熱温度を明らかにしていないが、冷延に先だって熱延板焼鈍を行い、さらに、中間板厚まで冷間圧延を施した後焼鈍し、最終冷延を約60%で終えている。

この時の二次再結晶粒の $\{110\} <001>$ 方位への集積度を、鋼板面内の磁気トルクを測定することで評価しているが、その多くは、磁化力80 A/mにおける50 Hzでの磁束密度が1.88 T以下であるものに相当し、高品位な結晶方位状態が得られたものは多くはなかった。

さらには、田口と坂倉の方法あるいは菅らの方法に比して煩雑な工程になることは否めず、脱炭焼鈍を省略することの利得は十分には生かされない技術である。さらに、彼らは、方向性電磁鋼板の製品要件である皮膜形成および二次再結晶に活用した析出物の除去については、可否検討すら行っておらず、その意味で、発明技術となるには至っていない。即ち、彼らは、二次再結晶の研究を行ったのであって、実用材料としての電磁鋼板の開発研究をなしたのではない。

発明の開示

以上が本発明者らの課題意識の背景としての従来技術の概況である。即ち、本発明者らは、第一に、熱延前鋼塊あるいはスラブ加熱を超高温で行わず、冷間圧延がその中間に行う焼鈍に依る二段以上の工程分割になっておらず、二次再結晶の冶金原理に鑑みて必ずしも必須ではない熱延板焼鈍および脱炭焼鈍を省略した工程で製造され、高品位電磁鋼板として、磁化力 80 A/m における 50 Hz の磁束密度 B が 1.88 T 以上であり、かつ、製品要件として必須である鋼板への密着性の良好な皮膜を有し、また、鋼板内の析出第二相が充分取り除かれている方向性電磁鋼板の製造方法を目指して開発を行った。

本発明者らが第一課題と捉え検討に着手したのは、二次再結晶のための析出分散相の組成開発であった。松岡が二段冷延法で行ったと同様に、様々な元素を鋼に添加し、熱延温度、二次再結晶温度、焼鈍雰囲気条件等を探索しながら、一段冷延法での二次再結晶を試みる実験を続けた結果、ある一つの傾向を知見するに至った。

それは、一段冷延法においては二段冷延法におけるより析出分散相の量を増やす必要があるのではないか、ということである。

これは、方向性電磁鋼板の製品要件を満たす、即ち、二次再結晶後に析出相を除去することが、さらに困難になることを意味した。

また、さらには、製品としていかなる被膜を形成させるかについての開発指針も定めなければならなかった。その中で、チタンを二段冷延法で試みられていたよりも多く含有させると、まず、二次再結晶が安定して得られる二次再結晶温度域が存在することが明らかになった。

この時、本発明者らが最も神経を使ったのが、いかに鋼中に窒素、酸素および硫黄を含有させないかであった。というのは、チタンは窒素、酸素および硫黄との親和力が強くて、ひとたび鋼中で化合

し析出物を形成したら除去することが極めて困難だと想定されたからである。

このことから、活用すべきTi化合物を炭化物に絞り開発を進めた。その結果、以下の知見を得るに至ったのである。

即ち、Siを、質量%で、2.5～4.5%、Tiを0.1～0.4%、Cを0.035～0.1%、および、N、OおよびSをそれぞれ0.01%以下を含み、残部が実質的に鉄および不可避免的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、900℃以上1100℃未満の焼鈍を30分以上施すことで、 $\{110\} < 001 >$ 二次再結晶鋼板が得られ、磁束密度B₈が1.88T以上となった。

さらに、TiCを、引き続く1100℃以上の焼鈍により鋼中に固溶させ、炭素を鋼中から除去することで、鋼板を冷却してもTiCが析出しない状態を得ることを試みた。なんとなれば、チタンと炭素が鋼中で化合している状態では、炭素の拡散が大きく抑制され除去が困難だからである。

しかし、ただ単に焼鈍しているだけでは固溶炭素は安定なのであり除去は難しい。そこで、本発明者らは、鋼板表面に炭素を吸収できる物質を置けばよいのではないかと考え、実験した。

具体的には、二次再結晶完了後、金属Ti、Zr、Hfなどの親炭素元素を、スパッタ法により鋼板表面にコーティングし、1100℃以上の焼鈍に供したのである。すると、コーティングされた親炭素元素は炭化物を形成し、鋼板内部の炭素量は激減した。このことは新たな知見であったが、この現象と同時に、コーティングした元素もまた鋼中に侵入拡散し、鋼板表層域数十μmの領域で炭化物を析出させ、磁気特性を劣化させた。

そこで、この技術を更に改良すべく様々な焼鈍方法を試みたうち

、露点 40°C 以下の乾水素雰囲気中にて、鋼板を何枚も積層密着させて 1100°C で 15 時間以上焼鈍することによって、鋼板表面にチタンを偏析させ、その結果、局所的に TiC の溶解度を変化させて炭化物を均一に析出させて皮膜状に鋼板表面に形成し、かつ、皮膜内面の地鉄中炭素量を 0.01% 以下にまで下げることに成功したのである。

しかも、この時、皮膜状に析出させられた TiC 化合物層と地鉄との界面を極めて滑らかにし、かつ、完全に相分離でき、磁性材料として十分な形態を保有させることも実現できた。さらには、焼鈍を続行し、20 時間で 0.005% 、50 時間で 0.002% にまで低減できた。また、地鉄中炭素の低減に従って TiC 皮膜の厚みは増し、最終的に、平均で $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ を得ることができた。

ここに、本発明は根幹となる技術を成し得たのである。磁気特性を維持するために許される地鉄中炭素残量は 50 ppm 程度、望ましくは、 20 ppm 程度である。通常の電磁鋼板に比べて許容量が多いのは、本発明材においては固溶 Ti が多いため、炭素を固溶状態から避けることが容易であり、従って、磁気時効の恐れが殆ど無視できるからで、その規制は、主に、磁化過程における磁壁移動の静的障害を抑制することに意味付けられる。

地鉄中炭素を低減させ、かつ、 TiC 皮膜を形成させるための焼鈍雰囲気は、水素以外にも、例えば、アルゴン、キセノン等も有効であった。しかしながら、真空中もしくは 0.1 気圧程度の減圧雰囲気では皮膜は殆ど形成されなかった。また、窒素が雰囲気中に含まれると地鉄中炭素が低減されなかったが、これは、 TiN 膜が形成されて脱炭反応が阻害されたためではないかと考えることができる。

ここで形成されたTiC皮膜の特性は、従来の酸化物型皮膜、特に、ガラス皮膜と呼ばれるフォルステライト相からなる皮膜より遙かに優れていることが判明した。まず、皮膜の密着性であるが、1mm径の曲げ伸ばし試験で全く剥離せず、従来材では全く考えられない強い密着性であった。通常のガラス皮膜は、一般に、20mm径程度の曲げ伸ばしに耐えるが、10mm径を下回れば密着は全くといってよいほど期待できない。

さらに、皮膜の靱性であるが、TiCはビッカース硬度が3000HVに及び、脆い酸化物と較べて鋼板を保護する機能が格段に優れる。そうでありながら、実際に形成される皮膜厚みは、サブミクロンのオーダーであるから、スリット、剪断等で刃こぼれを生じさせ易くなる等の加工困難が発生することもない。

皮膜付与のもう一つの機能として鋼板への張力付与がある。一般に、磁性材料は歪みの存在によってその磁気特性を大きく変えるが、方向性電磁鋼板の場合は、圧延方向に張力を付与することで軟磁気特性を向上させることができる。

TiCは、その機械特性から大きな効果が期待できるが、本発明によって形成された厚み0.2 μ mの皮膜は、片面剥離による鋼板の反り量を評価した限りでは、2～3 μ m厚みのガラス皮膜と同等の結果を示した。

本発明における皮膜の物理化学的性質は極めて特徴的である。TiC等の炭化物セラミクスは物理的蒸着法、化学的蒸着法で鋼板表面に皮膜形成させることが一般に行われている。方向性電磁鋼板に対しても、井ノ口らが特開昭61-201732号において技術開示している。

ところが、彼らの発明材の密着性は必ずしも本発明材と同等ではない。即ち、TiN等は極めて良好な密着性を示すにも関わらず、

TiCは皮膜形成すら困難なことがあり、密着性は必ずしも良好ではない。この原因はいろいろ考えられるが、その一つとして、本発明材の場合、電解放出型電子銃を備えた超高分解能電子顕微鏡で結晶格子の状態を観察すると、図2に示すように、皮膜／地鉄界面における原子配列に乱れがなく、また異物、欠陥等も全くといってよいほど観察されず、即ち、原子のサイズレベルで無欠陥接合構造となっていることがわかった。

その結果から考察するに、TiCは、その原子結合の本質から金属結合的な性質を有し、それが原子レベルでの無欠陥接合によって、鉄と馴染みの良い原子的結合を実現していることが想像できる。

これに対して、物理的あるいは化学的蒸着法では、地鉄との界面および／あるいは皮膜層内部に多分に格子欠陥等を導入する可能性が高く、本発明材と比較して密着性を劣化させた、との機構が考えられる。

さらには、図3の電子顕微鏡写真から分るように、本発明のTiCの結晶粒径は $0.1\mu\text{m}$ を超えているが、例えば、通常の化学蒸着法などによって形成されるTiC皮膜においては、TiCの結晶粒径は、F. WeissらがSurf. Coat. Tech. 133-134 (2000年) p. 191で示した様に、たかだか 10nm ($=0.01\mu\text{m}$) で、数nmサイズが一般的であって、本発明材におけるTiCの結晶粒径が皮膜構成物質としてのTiCとしては異常に大きいことがわかった。

もう一つの皮膜特性であるが、電磁鋼板は往々にして実使用される際、鉄心加工で導入された歪みを取り除くため、 800°C 程度に焼鈍されることがある。従来法で電磁鋼板に物理的／化学的蒸着法でTiC皮膜を形成した場合は、この焼鈍で炭素が容易に皮膜成分から分解して鋼中に侵入拡散し、磁気時効を発生させる。また、同

時にチタンも鋼中に入り込み界面の滑らかさを破壊したり、析出物を発生させたりして、磁気特性を大きく劣化させる。

本発明材では、このような現象が殆ど発生しない。その大きな理由は、地鉄中にチタンが多量に、具体的には、0.01～0.4%固溶しているからであると考えられる。

即ち、炭素が皮膜成分から分解して鋼中に拡散侵入するためには、地鉄中で固溶炭素が存在できることが必須条件となるが、固溶チタンが多いと、炭素が地鉄中に侵入したとたんにチタンと反応してTiCを形成する、即ち、実態として、炭素は皮膜成分から分解できないという結果になる。

これは、実際の皮膜形成過程を考えれば全く自明のことであるが、本発明における皮膜は高温で形成されており、即ち、その段階での地鉄成分との熱平衡が保たれたまま存在していなければならない筈である。従って、通常の使用条件において至って安定な皮膜が実現される。

この知見は、実は、本発明材の技術的特徴を規定するのに極めて重要である。というのは、地鉄中に十分なチタン量が存在しているためには、チタン含有鋼として二次再結晶を実行しなければならないのであるが、二次再結晶に必要な析出分散相を選択する場合、一段圧延法を前提とすれば、従来の電磁鋼板では、硫化物、窒化物を選択せざるを得ない。

しかしながら、高チタン含有鋼ではチタンと硫黄および窒素の親和力が余りにも強いため、二次再結晶後の析出物除去が事実上絶望視される。つまり、従来方向性電磁鋼板にただ単にチタンを添加しただけでは、製品要件を満足する技術が実現できず、従って、TiC皮膜を実用材として活用することが困難になるのである。

その結果、TiC皮膜を安定に有する優れた方向性電磁鋼板は、

本発明にあるように、TiCの微細析出相を用いねばならず、その製造条件は、本明細書初頭に記載した方法に委ねられざるを得ないのである。

なお、同様の技術が $\{100\} \langle 001 \rangle$ 方位粒の二次再結晶組織で特徴づけられる二方向性電磁鋼板に適用されることも確認した。ここにおいて、冷延は、熱延長手方向と幅方向に交互に実行されなければならないが、その間に焼鈍を挟む必要はなく、その意味での二段冷延法ではない。

一段の冷延により最終目的板厚に達した後、直ちに二次再結晶焼鈍に供し、全面を二次再結晶粒で覆うことができた後、析出相を除去し、TiCからなる高密着性皮膜を形成させ、圧延方向および圧延垂直方向に、磁束密度B₈で1.88T以上を得ることができた。

以上に述べた技術開発経緯および技術思想に鑑みて、本発明の骨子は下記のとおりである。

(1) 質量%で、Si : 2.5% ~ 4.5%、Ti : 0.01% ~ 0.4%、C、N、S、Oをそれぞれ0.005%以下を含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼板であって、その表面にTi、或いはTiとNb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、Wのうちの1種以上のC化合物からなる皮膜を有することを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

(2) 質量%で、Si : 2.5% ~ 4.5%、Ti : 0.01% ~ 0.4%、C、N、S、Oをそれぞれ0.005%以下を含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼板であって、その表面にTi、或いはTiとNb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、Wのうちの1種以上のC化合物からなる皮膜を有し、磁束密度

B 8 が 1 . 8 8 T 以上であることを特徴とする上記 (1) 記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

(3) 皮膜を形成する T i 、或いは T i と N b 、 T a 、 V 、 H f 、 Z r 、 M o 、 C r 、 W のうちの 1 種以上の C 化合物の平均厚みが 0 . 1 μ m 以上であることを特徴とする上記 (1) または (2) 記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

(4) 皮膜を形成する T i 、或いは T i と N b 、 T a 、 V 、 H f 、 Z r 、 M o 、 C r 、 W のうちの 1 種以上の C 化合物が平均粒径で 0 . 1 μ m 以上の結晶粒からなることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

(5) T i 、或いは T i と N b 、 T a 、 V 、 H f 、 Z r 、 M o 、 C r 、 W のうちの 1 種以上の C 化合物皮膜上に絶縁コーティングが施されたことを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

(6) 上記 (1) ~ (5) のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板であって、鋼板表面に傷導入、歪付与、溝形成および異物混入のうち少なくとも 1 つの手段により磁区細分化がなされていることを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

(7) 質量 % で、 S i : 2 . 5 % ~ 4 . 5 % 、 T i : 0 . 1 % ~ 0 . 4 % 、 C : 0 . 0 3 5 ~ 0 . 1 % 、 N 、 S 、 O をそれぞれ 0 . 0 1 % 以下を含み残部実質的に F e および不可避免的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、 9 0 0 $^{\circ}$ C 以上 1 1 0 0 $^{\circ}$ C 未満の焼鈍を 3 0 分以上施し、引き続き 1 1 0 0 $^{\circ}$ C 以上の焼鈍を 1 5 時間以上施すことを特徴とする上記 (1) ~ (6) のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(8) 質量 % で、 S i : 2 % ~ 4 . 5 % 、 T i : 0 . 1 % ~ 0 . 4

%、C : $(0.251 \times [Ti] + 0.005)$ %以上含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(9) 質量%で、Si : 2%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.035～0.1%、Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの一種または二種以上を合計で0.005%～0.05%含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(10) 質量%で、Si : 2%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.025%以上、Cu : 0.03%以上0.4%以下含有し、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする、上記(1)～(6)のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(11) 質量%で、Si : 2%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.035～0.1%、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延し、熱延の仕上げ圧延完了後10秒以内に鋼板温度を800℃以下に冷却し、800℃から200℃までの冷却速度を400℃/hr以下とし、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(12) 熱延の仕上げ圧延完了後10秒以内に800℃以下で巻取り、コイル化することによる自己保熱効果で巻取り温度から200

℃までの冷却速度を $400^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以下とすることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(13) 質量%で、Si : 2%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.035～0.1%、残部Feおよび不可避免的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延し、引き続き熱延板焼鈍を 1100°C 以下 900°C 以上で行い、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(14) 質量%で、Si : 2%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.035～0.1%、残部Feおよび不可避免的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延し、熱延板焼鈍時の冷却速度を $50^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下で行い、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(15) 質量%でSi : 2.5%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.03%～0.10%を含み、残部実質的にFeおよび不可避免的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、次いで冷延する際に、冷間圧延の複数パスのパス間に 100°C ～ 500°C の温度域で1分以上保持する熱処理を少なくとも1回施し、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(16) 質量%で、Si : 2.5%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.03%～0.10%を含み、残部実質的にFeおよび不可避免的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、次いで冷間圧延を1パス目の出側以降 100°C ～ 500°C の温度域で行

い、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする上記（１）～（６）のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

（１７）質量％で、 Si ：２％以上４．５％以下、 Ti ：０．１％以上０．４％以下、 C ：０．０２５％以上含み、残部実質的に Fe および不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延した後、少なくとも４００℃から７００℃の温度範囲を１℃/秒以上で昇温させ、７００℃以上１１５０℃以下の焼鈍を施し、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする上記（１）～（６）のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

（１８）質量％で、 Si ：２％以上４．５％以下、 Ti ：０．１％以上～０．４％以下、 C ：０．０２５％以上含み、残部実質的に Fe および不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延した後、少なくとも４００℃から８００℃の温度範囲を１℃/秒以上で昇温させ、８００℃以上１０５０℃以下の焼鈍を施し、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする上記（１）～（６）のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

（１９）質量％で、 Si ：２％～４．５％、 Ti ：０．１％～０．４％、 C ：０．０３５～０．１％、残部 Fe および不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延し、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施し、これに際してその７００℃から１０００℃の間の昇温過程において、連続的もしくは等温保定を含む段階的に昇温し、そのうちのいずれかの温度 T ℃を基準にして、 T から $T+100$ ℃の間の滞在時間 t を

$$t \geq 5^x, \quad x = 9 - T/100, \quad \text{または、} \quad 0.5 \geq 5^x \text{ の時、}$$

$t \geq 0.5$

となるように焼鈍時間を制御することを特徴とする上記（１）～（６）のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

（２０）上記（１９）において、ストリップ鋼板を熱延完了後１０秒以内に５００℃以下で巻取り、コイル化することの自己保熱効果で２００℃までの冷却速度を２００℃／ｈｒ以下とすることを特徴とする上記（１）～（６）のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

（２１）上記（７）～（２０）のいずれかの項において純化焼鈍を１１００℃以上で１５時間以上施すことを特徴とする上記（１）～（６）のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

（２２）質量％で、Ｓｉ：２．５％～４．５％、Ｔｉ：０．１％～０．４％、Ｃ：０．０３５～０．１％、Ｎ、Ｓ、Ｏをそれぞれ０．０１％以下を含み残部実質的にＦｅおよび不可避免的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、９００℃以上１１００℃未満の焼鈍を３０分以上施し、引き続き１１００℃以上の焼鈍を施し、次いで７００℃以上の温度で平坦化焼鈍を行い、更に絶縁コーティングの塗布、焼き付けを行うことを特徴とする上記（５）に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

（２３）上記（１）～（６）のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板であって、鋼板表面に傷導入、歪み付与、溝形成および異物混入のうち少なくとも１つの手段により磁区細分化が成されたことを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

図面の簡単な説明

図 1 は、脱炭焼鈍板の X 線回折法による集合組織測定結果（極点図）を示す図で、図 1（a）は二段冷延後の脱炭焼鈍板のものであり、図 1（b）は二段冷延後の脱炭焼鈍板のものである。

図 2 は、本発明材の超高分解能電子顕微鏡による結晶格子状態の観察結果を示す図である。

図 3 は、本発明材の超高分解能電子顕微鏡による断面観察結果を示す図である。

図 4 は、 $\{ (C \text{ 添加量}) - (TiC \text{ 当量}) \}$ と磁束密度（B 8 : T）の関係を示す図である。

図 5 は、P 添加した本発明材の TiC 析出物の形態を示す図で、（a）は冷延板での TiC 析出物の形態、（b）は二次再結晶直前板での TiC 析出物の形態を示す図である。

図 6 は、Cu 添加量と磁束密度（B 8 : T）の関係を示す図である。

図 7 は、熱処理温度と磁束密度（B 8 : T）の関係を示す図である。

図 8 は、焼鈍温度と磁束密度（B 8 : T）の関係を示す図である。

図 9 は、焼鈍加熱速度と磁束密度（B 8 : T）の関係を示す図である。

図 10 は、焼鈍時間と焼鈍温度の関係を示す図である。

図 11（a）、（b）、（c）は、いずれも減圧アルゴン中グロー放電によるエッチング時間に対する Ti、C、Fe、Si のスペクトル強度を示す図である。

発明を実施するための最良の実施形態

次に、本発明の構成要件を限定した理由について述べる。なお、%は質量%を意味する。

まず、鋼成分について述べる。S i量は、4.5%を超えると脆化が激しくなり、スリット、剪断等の加工で所定の形状を得ることが困難になることから4.5%以下とした。一方、2.5%を下回ると、商用周波数における使用で発生するエネルギー損失のうちの渦電流損が増大して磁気特性が劣化するので、2.5%以上とした。

T iは0.01%を下回ると、電気機器成型時の熱処理でT i C皮膜の分解が発生するので0.01%以上とした。一方、0.4%を超えると、同じ熱処理時に雰囲気と反応して鋼中に介在物を発生させるので、0.4%以下とした。

C、N、O、Sは、いずれも0.005%を超えると鋼板使用時に発生するエネルギー損失のうちヒステリシス損が増大するので、0.005%以下とした。

次に、皮膜要件について述べる。T i C皮膜は、平均で0.1 μ m以上ないと鋼板を保護する機能が低下し、また、鋼板に与える張力が十分でなく、さらには、絶縁皮膜を塗布する際に、密着接合反応が十分生じ得ないので、下限を0.1 μ mとした。

T i C皮膜が完全な絶縁体ではないため、T i C被膜の上に絶縁皮膜を形成したほうが、使用する電気機器の特性をさらに発揮させ得る。皮膜を形成するT i C化合物は、結晶粒径が0.1 μ mを下回ると皮膜の靱性が低下し、また、密着性も劣化したので、その平均結晶粒径の下限を0.1 μ mとした。

本発明の磁気特性としての特徴は、磁束密度B₈で表現され、その範囲は、一方向性電磁鋼板の場合は、圧延方向に対して、二方向性電磁鋼板の場合は、圧延方向および圧延垂直方向に対して1.8

8 T 以上である。

というのは、方向性電磁鋼板を電気機器に組み込んで使用する際に発生する損失、即ち、鉄損は、B 8 が向上すると格段に低減されるもので、その効果は、1. 8 8 T を超えると顕著であるので 1. 8 8 T 以上とした。

鉄損値そのものは鋼板の板厚に依存し、薄ければ薄いほど低減されるものであるが、薄い鋼板は、電気機器に組み込んだ場合剛性が劣化するという性質もあって、必ずしも特定板厚のものが常に優れているとは断じ難い。

これに対して、B 8 が優れている場合は、その板厚において、常に、磁気特性が優れるので、B 8 値で製品特性を評価した。

製造工程において二次再結晶を発現させようとする際には、鋼の溶製時点で鋼中に炭素を含有させることが必要であるが、0. 0 3 5 % を下回ると、冷延後の高温焼鈍で二次再結晶が発現しないので、0. 0 3 5 % 以上とした。一方、0. 1 % を超えると、二次再結晶完了後の純化焼鈍で、炭素量を 0. 0 0 5 % 以下とすることが困難になるので 0. 1 % 以下とした。

また、T i 添加量に応じて、以下の数式で表されるように、T i C 当量以上の炭素量に溶製成分を調整することによって、より良好な磁気特性が得られる。即ち、炭素量を $0. 2 5 1 \times [T i] + 0. 0 0 5 \%$ 以上とすることが安定的に二次再結晶を発現させる上で非常に重要である。

C 量の上限については二次再結晶安定化の観点からは特に規定しないが、T i C 当量の C 量に対する過剰 C 量が 0. 0 5 % を超えてしまうと、二次再結晶完了後の純化焼鈍で鋼中の C 量を 0. 0 0 5 % 以下とすることが困難となるので、好ましくない。

図 4 に、上記の結論を導いた実験結果を示す。実験においては、

S i : 3 . 5 % 、 T i : 0 . 2 ~ 0 . 3 % 、 C : 0 . 0 4 ~ 0 . 1 0 % の鋼を、1 2 5 0 ° C のスラブ加熱温度で熱延し、板厚を 2 . 3 m m とし、冷間圧延し、板厚を 0 . 2 2 m m とし、その後仕上焼鈍として、乾水素中で 9 5 0 ° C まで加熱した後、2 時間保定し、さらに、1 1 5 0 ° C まで昇温して 2 0 時間保持した。

図 4 に、得られた試料の B 8 の平均値を示す。この B 8 の意味するところは、単なる磁気特性の評価値だけでなく、製造安定性の評価値でもある。

安定的に磁性が得られない場合、B 8 の低いサンプルが比較的多くなるので、簡便に B 8 の平均値を用いて製造安定性の評価も行っている。

図 4 より、T i C 当量よりも 0 . 0 0 5 % 以上多く添加した炭素の効果により B 8 向上効果が出現し、その効果が顕著であることがわかる。

この理由については、明確に結論づけられないが、二次再結晶温度域での T i C のライブニング抑制効果および一次再結晶組織の改質効果の両者が作用しているものと考えており、実際に、ライブニングの抑制効果と一次再結晶組織の変化を確認している。

S n 、S b 、P b 、B i 、G e 、A s 、および P のうちの一種または二種以上を添加することで磁気特性の向上効果が得られるが、この理由については、P 添加の例を図 5 に示したように、仕上焼鈍前と焼鈍途上で T i C 析出物の形態が変化せず二次再結晶の安定化が実現された。ここにおいて 0 . 0 0 5 % 未満の添加の場合、いずれの元素においてもその効果が十分発現されなかったので、0 . 0 0 5 % 以上とした。0 . 0 5 % を超えると、二次再結晶方位が極端に劣化すること、二次再結晶後に不要となった T i C を取り除く作業である純化が極めて困難になること、あるいは T i と化合して新

たな析出物を形成し鋼そのものの性質を劣化させる等の困難が発生するので0.05%以下とした。

通常の鋼では不純物としてしか含まれないCuを積極的に0.03%~0.4%添加することによっても磁気特性が向上する。このCu添加が及ぼす二次再結晶の安定化はCuが硫化物とはなっていないことからインヒビターとしての効果ではなく、一次再結晶組織（集合組織も含む）の改善効果によるものと考えられるが実際の一次再結晶集合組織においてゴス方位の増加およびゴス方位のΣ9対応方位の増加が確認できている。この集合組織変化は二次再結晶する核としてのゴス方位を持つ結晶粒の増加およびそれを優先成長させやすいと考えられている対応方位の増加に対応していることから、二次再結晶の安定化に寄与するものと考えられることができる。

第6図に上記の結論を導いた実験結果を示す。実験においては、Si:3.3%、Ti:0.2%、C:0.05%、Cu:0~1.6%の鋼を1250℃のスラブ加熱温度で熱延し、板厚を2.3mmとし、冷間圧延し、板厚を0.22mmとし、その後仕上焼鈍として、乾水素中で950℃まで加熱した後2時間保定し、さらに1150℃まで昇温して20時間保持した。第6図に得られた試料のB8の平均値を示す。このB8の意味するところは単なる磁気特性の評価値だけでなく、製造安定性の評価値でもある。安定的に磁性が得られない場合、B8の低いサンプルが比較的多くなるので、簡便にB8の平均値を用いて製造安定性の評価も行っている。第6図より、Cu添加の効果によるB8向上効果が0.03以上で現れはじめ、効果は添加量にともない上昇し0.4%程度までその効果が持続することがわかる。

熱延の仕上げ圧延完了後800℃までの冷却時間は10秒以内とした。これを超えると、全面細粒と呼ばれる二次再結晶粒が一つも

現れない組織となった。下限は特に設けなかったが、仕上げ圧延完了後直ちに800℃の熔融ナトリウム浴に浸漬して超高速で冷却し1時間保定後大気中に放冷して良好な二次再結晶組織が得られたので、実現可能な冷却速度範囲内では十分効果が発揮できると考えた。

冷却後の保定温度、即ち巻取り温度は800℃を超えると、全面細粒と呼ばれる二次再結晶粒が一つも現れない組織となった。下限は特に明示しなかったが、TiCの析出は200～300℃程度まで認める事が出来、特に実験上200℃までの冷却時間が十分取れないとその後の二次再結晶に支障をきたしたので、800℃以下まで冷却後保定を開始し、十分な析出時間を得る条件として、200℃までの冷却速度400℃/hrを得た。

冷却後、巻取り温度は800℃を超えると、全面細粒と呼ばれる二次再結晶粒が一つも現れない組織となった。これは鋼板がコイルになって実質ブロック状になるため冷却が遅れ、焼鈍と同じ冶金効果が生じてしまうからであろう。下限は特に明示しなかったが、TiCの析出は200～300℃程度まで認める事が出来、特に実験上200℃までの冷却時間が十分取れないとその後の二次再結晶に支障をきたしたので、200℃以上まで冷却後保定を開始し、十分な析出時間を得る条件として、冷却条件400℃/hrを得た。

また、熱延後に鋼板を焼鈍する事で最終製品の磁性が向上する。熱延板焼鈍温度は上限を1100℃、下限を900℃とした。この温度範囲外では、焼鈍時間、冷却速度を如何様に変えても安定した二次再結晶組織が得られなかった。特に高温側では全面細粒と呼ばれる二次再結晶粒が一つも現れない組織となってしまったので、上限を1100℃とした。900℃以下とすると比較的多数の粗粒が得られるが結晶方位は劣悪でまた細粒交じりの組織となり磁気特性

が劣悪なので下限を 900°C とした。

冷却速度については、焼鈍温度が 1000°C から 1050°C の間では比較的急速な冷却でも二次再結晶組織が得られたが、冷却速度が $50^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下の時のほうが磁気特性が良好で、特に焼鈍温度が 1100°C 近くあるいは 900°C 近くのときは $50^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上であると特性が悪くなる傾向が見られた。

冷間圧延工程においては、圧延を $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度域で行うこと、または圧延の複数パスのパス間に $100^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度域 1 分以上保持する熱処理を少なくとも 1 回以上施すことにより磁気特性の向上効果を得ることができる。

図 7 に上記の結論を導いた実験結果を示す。実験においては、 $\text{Si}:3.5\%$ 、 $\text{Ti}:0.2\%$ 、 $\text{C}:0.05\%$ の鋼を 1250°C のスラブ加熱温度で熱延し、板厚を 2.0mm とし、冷間圧延途中に熱処理をしないもの、冷延途中のパス間に熱処理温度を $20^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ とした 5 分間の熱処理を 5 回行い、板厚を 0.22mm とし、その後仕上焼鈍として、乾水素中で 950°C まで加熱した後 2 時間保定し、さらに 1150°C まで昇温して 20 時間保持した。

図 7 に得られた試料の B 8 の平均値を示す。この B 8 の意味するところは単なる磁気特性の評価値だけでなく、製造安定性の評価値でもある。安定的に磁性が得られない場合、B 8 の低いサンプルが比較的多くなるので、簡便に B 8 の平均値を用いて製造安定性の評価も行っている。図 7 より、冷延途中の熱処理の効果が 100°C から出現し、 500°C 付近までその効果が持続していることがわかる。この理由について明確に結論づけられないが、少なくとも冷延前の急冷を伴う熱延板焼鈍で固溶 C をつくり込み、固溶 C のエージング効果によるもの（例えば、特公昭 54-13846 号）と全く同じであるとは考えにくい。その理由は、本発明では、成分的に従来

の電磁鋼板とは異なりTiを多く導入し、Cは基本的にTiと結合しTiCとなっており、インヒビターそのものとして利用するからである。また、本実験では冷間圧延途中の熱処理を行ったが冷間圧延自体を100℃～500℃の温度域で行っても同様の効果が得られる。

ところで、冷延後、二次再結晶を行う高温の仕上焼鈍に至るまでに焼鈍を行うと金属組織が大きく変わり、二次再結晶の安定化に大きな効果が認められるが、通常の脱炭焼鈍のように湿潤雰囲気で行う必要がなく安価な通常の焼鈍で十分である。少なくとも400℃から700℃の温度範囲を1℃/秒以上で昇温させ、700℃以上1150℃以下の焼鈍を行うことが二次再結晶の安定化に大きく寄与し、特に800℃以上1050℃以下の温度域での焼鈍においてその効果が顕著である。

図8に上記の結論を導いた実験結果を示す。実験においては、Si:3.3%、Ti:0.2%、C:0.08%、Cu:0.2%の鋼を1250℃のスラブ加熱温度で熱延し、板厚を2.3mmとし、酸洗後冷間圧延し、板厚を0.22mmとし、その後、1℃/s以上の加熱速度で乾水素中で500～1200℃の範囲の温度まで加熱し、当該温度で60秒の焼鈍を行い、その後、高温焼鈍として、1200℃まで昇温して20時間保持した。第8図に得られた試料のB8の平均値を示す。このB8の意味するところは単なる磁気特性の評価値だけでなく、製造安定性の評価値でもある。安定的に磁性が得られない場合、B8の低いサンプルが比較的多くなるので、簡便にB8の平均値を用いて製造安定性の評価も行っている。第8図より、前記の条件の焼鈍によるB8向上効果が700℃以上で現れはじめ、1150℃までその効果があることがわかる、また特に、800℃以上1050℃以下の温度域でその効果が顕著である。また、

焼鈍時の加熱速度依存性を調べるため、高温焼鈍前の 950°C での焼鈍を $0.0014^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ($5^{\circ}\text{C}/\text{hr}$) $\sim 150^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ で行って得られた製品板の磁気特性を第9図に示す。この結果から $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上の加熱速度で焼鈍することによってB8の向上効果が確保できることがわかる。この、理由については以下のように考えている。ゴス方位をもつ結晶粒が二次再結晶するためにはそれを優先成長させるために、ゴス方位に対し $\Sigma 9$ 対応方位関係をもつ $\{111\} \langle 112 \rangle$ および $\{411\} \langle 148 \rangle$ の結晶方位をもつ一次再結晶粒の発達为好ましいと一般的に考えられているが、特に $\{411\} \langle 148 \rangle$ の発達に関して本発明が有効だからである。通常採用されている仕上焼鈍での加熱速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ ($= 0.028^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) 以下程度しかないため、一次再結晶が開始する前の回復過程の温度域における滞在時間が極端に長くなることにより、一次再結晶の駆動力が減少してしまい、冷延加工組織から再結晶する $\{411\} \langle 148 \rangle$ の再結晶を抑制してしまうが、回復過程の温度域での滞在時間を短くすることによって $\{411\} \langle 148 \rangle$ の再結晶を促進できると考えられるが、本発明者らは実際に一次再結晶集合組織における $\{411\} \langle 148 \rangle$ の発達を実験的に確認した。

次に、二次再結晶を発現させる仕上焼鈍たる高温焼鈍要件について述べる。焼鈍温度が 900°C 未満では、焼鈍後に結晶粒の粗大成長が得られないので、 900°C 以上とした。一方、 1100°C 以上であると、磁気特性が良好なる結晶方位粒以外の結晶粒が粗大化してしまい、製品磁気特性が劣化するので 1100°C 未満とした。

二次再結晶は結晶粒粗大化過程であり経時過程であって、30分を超えないと粗大粒のみで鋼板全体を覆うことが完了しないので、30分以上施すこととした。

昇温にあたっては、先に述べた、少なくとも400℃から700℃の温度範囲を1℃/秒以上で昇温させ、700℃以上1150℃以下の焼鈍を行い、あるいは特に効果の顕著な少なくとも400℃から800℃の温度範囲を1℃/秒以上で昇温させ、800℃以上1050℃以下の焼鈍を行って、冷却することなく引き続き仕上焼鈍を続行する事は十分磁性向上効果の発揮される手段である。

仕上焼鈍の温度履歴をさらに詳細に検討したところ、この経時過程である二次再結晶焼鈍は温度によって完遂時間が異なり、低温であればそれに要する時間は長く、即ち30分を超えたほうがより完成度の高い組織が得られて最終磁気特性がさらに向上する事が明らかになった。例えば700℃～800℃の間をゆっくりと昇温しながら組織を見た場合、その完成度は25時間を超えた所で明確になった。また、900℃～1000℃の時は1時間でもかなり良好な組織が得られた。同様の実験を何度も繰り返した後、この関係は少なくとも700℃～1000℃では明確に指数関数で近似できる事が判明した。ただしこれを上回ると近似式の誤差は大きくなり、1100℃近傍まで温度を上げて最低30分は焼鈍時間が必要であった。この境界域を図示すると、図10の様になった。それを定式化することにより、

$$t \geq 5^x, \quad x = 9 - T / 100, \quad \text{または、} \quad 0.5 \geq 5^x \quad \text{の時、} \\ t \geq 0.5$$

との関係式が得られたのである。

さらにはこの条件式の中で、Tが800℃を下回るとき、そして焼鈍時間が5時間を上回る時、上述で800℃以下としていた仕上熱延でのコイル巻取り温度を400℃以下とする事で、ますます磁気特性が向上することが明らかとなった。

引き続き行う焼鈍は、純化のためのもので、1100℃以上の温

度で行う。磁気特性上、それを満足できるレベルに純化するには、15時間以上焼鈍を行うことが好ましい。焼鈍時間が充分でないと、二次再結晶粒の方位が十分揃っていたとしても、恐らく鋼中介在物が残留するためであろうと想定される鉄損増大が生じてしまう。

二次再結晶および純化を完遂するために仕上焼鈍は高温で行うが、そのためにコイルの巻状態如何では自重で形状が若干ひずむことがある。電気機器に組み込む際にはこれを形状矯正する必要がある。そのために平坦化焼鈍を行うことが有用である。

本発明における仕上焼鈍後、鋼板表面にTiCからなる極めて密着性良く強固な皮膜が形成されるが、これは完全な絶縁体ではないので、電気機器に組み込む際の特性向上を図るために絶縁コーティングの塗布、焼き付けを行うことは有用である。

このようにして得られた方向性電磁鋼板の表面に傷導入、歪み付与、溝形成および異物混入のいずれかの公知の手段によって磁区を細分化すると鉄損が大きく低減する効果がある。TiC皮膜材にこのような処置を施した場合、TiC皮膜を有さない従来の材料に比べて皮膜の軟化、張力の低下が見られず極めて有利である。

実施例

以下、実施例により更に詳しく本発明を説明する。

(実施例1)

表1に示す成分の鋼を溶製し、鑄造し、表2に示す工程を下記の通り適用して方向性電磁鋼板を製造した。熱延完了後、コイル巻き取りは500℃で行われた。なお、この時冷間圧延は比較的高速で行われたため加工発熱によって100℃程度まで上昇していた。また、二次再結晶の昇温速度は全て100℃/hrで行った。

表 1

試料符号	Ti量(%)	C量(%)	N量(%)	S量(%)	O量(%)	Si量(%)
A	0.21	0.052	0.003	0.004	0.004	3.5
B	0.18	0.064	0.004	0.003	0.003	2.6
C	0.35	0.081	0.003	0.002	0.003	3.8
D	0.31	0.070	0.007	0.005	0.004	3.3
E	0.14	0.032	0.005	0.007	0.002	3.2
F	0.22	0.12	0.006	0.004	0.005	2.8
G	0.08	0.055	0.002	0.006	0.002	3.6
H	0.27	0.067	0.004	0.006	0.012	3.0
I	0.25	0.044	0.011	0.002	0.004	3.3
J	0.19	0.046	0.003	0.012	0.003	3.4

表 2

工程 符号	スラブ 加熱	熱延 板厚	熱延板 焼鈍	冷延 板厚	二次再結晶焼鈍		純化焼鈍	
					温度・時間	雰囲気	温度	時間
1	1250℃	2.3mm	なし	0.23mm	950℃, 120min	水素	1150℃	20hr
2	"	"	"	"	"	"	"	2hr
3	"	"	"	"	"	"	"	5, 10, 15hr
4	"	"	"	"	"	"	1075℃	30hr
5	"	"	"	"	"	真空	1150℃	20hr
6	1200℃	2.0mm	"	0.30mm	1000℃, 40min	アルゴン	1120℃	25hr
7	1300℃	1.5mm	1050℃	0.15mm	920℃, 90min	水素	1200℃	15hr

まず、A～J全ての鋼に工程1を適用し、その結果を表3に示す。

表 3

成分 符号	B8 (T)	W17/50 (w/kg)	皮膜剥離後の鋼成分					
			Ti(%)	C(%)	N(%)	S(%)	O(%)	
A	1.91	0.85	0.16	0.003	0.002	0.002	0.003	本発明
B	1.92	0.82	0.12	0.003	0.002	0.002	0.002	本発明
C	1.89	0.87	0.22	0.004	0.03	0.001	0.003	本発明
D	1.90	0.85	0.19	0.004	0.004	0.002	0.003	本発明
E	1.85	1.04	0.11	0.001	0.003	0.004	0.001	本発明
F	1.91	0.96	0.17	0.006	0.003	0.003	0.004	比較材
G	1.71	1.82	0.04	0.003	0.001	0.004	0.002	本発明
H	1.90	1.01	0.19	0.003	0.003	0.003	0.009	比較材
I	1.89	0.98	0.18	0.002	0.008	0.001	0.003	比較材
J	1.88	1.04	0.12	0.002	0.002	0.007	0.002	比較材

表 3 中 H、I、J は二次再結晶は組織、方位共に良好であったが、鉄損が不良であった。製品鋼中に含有される C、N、O、S が多く析出物が残留し、ヒステリシス損が劣化したためと考えられる。

次に、A～D に工程 2 を適用した結果を表 4 に示す。

表 4

成分 符号	B8 (T)	W17/50 (w/kg)	皮膜剥離後の鋼成分					
			Ti(%)	C(%)	N(%)	S(%)	O(%)	
A	1.91	1.24	0.18	0.035	0.003	0.004	0.004	比較材
B	1.92	1.35	0.15	0.041	0.004	0.003	0.003	比較材
C	1.89	1.51	0.29	0.063	0.003	0.002	0.003	比較材
D	1.90	1.49	0.21	0.058	0.007	0.005	0.004	比較材

いずれも C 残量が極めて高く、鉄損が悪いことが示される。

工程 1、2、3 を組み合わせると、同一の純化焼鈍を時間だけを変えて適用できる。これらを A に適用し、その時の鋼中 C 残量と鉄損の結果を表 5 に示す。

表 5

純化焼鈍時間	炭素残量(%)	W17/50(w/kg)	
2hr	0.035	1.24	比較材
5hr	0.019	1.07	比較材
10hr	0.009	0.95	比較材
15hr	0.005	0.86	本発明
20hr	0.003	0.85	本発明

純化焼鈍時間が 15 時間に満たないときは、C 残量が十分減少せず、鉄損が悪いことが示される。

次に、A に工程 8 ～ 11 を適用した結果を表 6 に示す。

表 6

工程 符号	B8 (T)	W17/50 (w/kg)	皮膜剥離後の鋼成分					
			Ti(%)	C(%)	N(%)	S(%)	O(%)	
8	1.91	0.98	0.18	0.009	0.003	0.003	0.004	比較材
9	1.89	1.36	0.20	0.032	0.003	0.004	0.004	比較材
10	1.90	0.91	0.16	0.004	0.003	0.002	0.003	本発明
11	1.92	0.61	0.12	0.001	0.002	0.002	0.004	本発明

8、9 はいずれも脱炭が不良で鉄損特性が十分得られていない。特に工程 9 は皮膜が形成されず、電磁鋼板としての製品要件を満たすことが出来なかった。

表 3 ～ 表 6 の製品は、本発明材、比較材に関わらず、表 6 の工程 8 を除いて漆黒の皮膜が 0.1 ～ 0.3 μm の皮膜が形成されており、5 mm 径の 180° 曲げおよび引き続く伸ばし試験を行っても全く剥離しなかった。皮膜は TiC 多結晶組織からなっており、電子顕微鏡で観察しても第二相は観察されなかった。

これに対して、9 材に Ar 雰囲気中での高周波スパッタ法により

、Nb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、Wが20%含まれるFe合金をターゲットとして0.2μmの厚みのコーティングをし、Ar中で1000℃、30分の焼鈍を実行した。その時の結果を表7に示す。また出来た皮膜を研磨紙で削り取って分析し、含まれている成分を特定した。また皮膜密着性を評価するために10mm径曲げ試験を行った。

表 7

コーティング 元素	B8 (T)	W17/50 (w/kg)	被膜剥離後の 鋼中C (%)	皮膜成分	曲げ 試験	
Nb	1.89	0.85	0.001	Ti、Nb、C	○	本発明
Ta	1.89	0.87	0.002	Ti、Ta、C	○	本発明
V	1.89	0.83	0.002	Ti、V、C	○	本発明
Hf	1.89	0.84	0.003	Ti、Hf、C	○	本発明
Zr	1.89	0.84	0.001	Ti、Zr、C	○	本発明
Mo	1.89	0.88	0.002	Ti、Mo、C	○	本発明
Cr	1.89	0.86	0.002	Ti、Cr、C	○	本発明
W	1.89	0.85	0.003	Ti、W、C	○	本発明

いずれの材料においてもC量が減少し、鉄損特性が向上した事がわかる。またこの際皮膜中にはNb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、Wが含まれるが10mm径曲げ試験では被膜剥離は発生せず、十分な皮膜特性が発揮されている事がわかる。

(実施例 2)

表3中のA材に燐酸塩とコロイダルシリカからなる絶縁皮膜を塗布し、850℃で焼き付け、またその後圧延垂直方向への①5mm間隔での筋状レーザー照射けがき、②Sb打ち込み、③歯車の3通りの方法により、溝形成を行った。その時の鉄損は、W17/50で、溝形成前が0.82、①0.71、②0.75、③0.73w/kgであり、鉄損向上効果が顕著に認められた。いずれの電磁鋼

板においても、5mm径での180°曲げ伸ばし試験を行い、全く剥離が生じなかった。

(実施例3)

表6中の工程10材(i)、チタンを0.005%含む通常の方
向性電磁鋼板を酸洗いして皮膜を除去し、かつ板厚を6mmとし
たものに化学的蒸着法によって0.2μmのTiC皮膜を形成した
もの(ii)、表6中の工程10材の皮膜を剥離し、チタンをスパ
ッタによって表面にコーティングし、圧延油を塗って水素中で50
0℃で30時間焼鈍してTiC皮膜を形成させた電磁鋼板(iii)
、および表6中の工程10材にさらに水素中1200℃40時間
の焼鈍を行ってチタン量を0.05%とし、(iii)と同様の処
理を行ったもの(iv)を用意した。これらの曲げ伸ばし試験と、
これらを剪断機によってエプスタイン磁気測定に即した短冊状に加
工し、磁気測定を行った。さらに、加工歪を取り除くために水素中
で850℃4時間の焼鈍を行い再び磁気測定を行った。その結果を
表8に示す。

表8

	曲げ伸ばし試験		歪取焼鈍前	歪取焼鈍後	
	5mm径	20mm径	W17/50(w/kg)	W17/50(w/kg)	
(i)	○	○	0.75	0.62	本発明
(ii)	×	○	0.74	1.24	比較材
(iii)	×	○	0.74	0.63	比較材
(iv)	×	○	0.73	0.91	比較材

まず、曲げ伸ばし試験においては、本発明によって形成された皮
膜以外は十分な密着性が得られていないことがわかる。

(ii) および (iv) においては歪取焼鈍後に鉄損特性が極端

に劣化していることがわかった。この原因を調べるために表層からのGDS測定を行い、板厚方向での皮膜成分分布を調べた。すると、結果を図11に示すように、(i)では皮膜成分が鋼板直上に地鉄と分離して均一に存在しているのに対し、地鉄中Tiが0.1%に満たない(ii)および(iii)では皮膜成分が地鉄中に入り込み、鋼板面の平滑性が失われていることが分り、これによってヒステリシス損が劣化して鉄損特性が劣化したことが示された。

(実施例4)

Si : 3.5%、Ti : 0.2%、C : 0.05%を含有し、表9に示す成分を添加した鋼を真空溶製し、180mm厚み450mm幅で連続鑄造して4tスラブとし、1250℃でスラブ加熱した後2.3mm厚まで熱延し、さらに6連タンデム冷延機で0.23mm厚まで冷延してコイル状に巻取り、乾水素中で950℃まで加熱した後2時間保定し、さらに1150℃まで昇温して20時間保持した。その後コイルを展開し長さ100mおきに試料採取して幅エッジから50mm、150mm、250mm、350mm位置でエプシュタイン試料を作成し、合計200点の磁気測定を行い得られたB8値の平均値を表に掲げた。なお、表中「—」は分析値が0.001%以下であったことを意味する。

表 9

符号	Sn (%)	Sb (%)	Pb (%)	Bi (%)	Ge (%)	As (%)	P (%)	磁性 B8(T)	
A	0.003	—	—	—	—	—	—	1.78	本発明
B	0.007	—	—	—	—	—	—	1.91	本発明
C	0.041	—	—	—	—	—	—	1.89	本発明
D	0.123	—	—	—	—	—	—	1.64	本発明
E	—	0.001	—	—	—	—	—	1.69	本発明
F	—	0.016	—	—	—	—	—	1.92	本発明
G	—	0.220	—	—	—	—	—	1.72	本発明
H	—	—	0.001	—	—	—	—	1.69	本発明
I	—	—	0.006	—	—	—	—	1.88	本発明
J	—	—	0.086	—	—	—	—	1.74	本発明
K	—	—	—	0.004	—	—	—	1.81	本発明
L	—	—	—	0.008	—	—	—	1.90	本発明
M	—	—	—	0.064	—	—	—	1.80	本発明
N	—	—	—	—	0.003	—	—	1.78	本発明
O	—	—	—	—	0.013	—	—	1.91	本発明
P	—	—	—	—	0.067	—	—	1.68	本発明
Q	—	—	—	—	—	0.002	—	1.76	本発明
R	—	—	—	—	—	0.035	—	1.91	本発明
S	—	—	—	—	—	0.075	—	1.63	本発明
T	—	—	—	—	—	—	0.003	1.75	本発明
U	0.003	—	—	—	—	—	0.003	1.94	本発明
V	—	0.001	—	—	—	—	0.003	1.76	本発明
W	—	—	—	0.004	—	—	0.003	1.93	本発明
X	—	—	—	—	—	—	0.016	1.91	本発明
Y	—	—	—	—	—	—	0.027	1.92	本発明
Z	—	0.016	—	—	—	—	0.027	1.91	本発明
AA	—	—	—	—	—	—	0.045	1.89	本発明
AB	—	—	0.006	—	—	—	0.045	1.80	本発明
AC	—	—	—	—	0.013	—	0.045	1.73	本発明
AD	—	—	—	—	—	0.035	0.045	1.70	本発明

表 9 中、本発明材に絶縁コーティングを塗布し、さらに表 10 に掲げる磁区制御方法を適用し鉄損を評価したところ、下記の特性が得られた。本発明材において磁区制御効果が明瞭に現れている。

表 1 0

符号	磁性： B8(T)	磁区制御前鉄損： w17/50(W/kg)	磁区制御方法	磁区制御前鉄損： w17/50(W/kg)
B	1.91	0.83	レーザー照射	0.73
C	1.89	0.85	レーザー照射	0.75
F	1.92	0.82	レーザー照射	0.70
I	1.88	0.87	レーザー照射	0.77
L	1.90	0.85	溝形成	0.76
O	1.91	0.81	溝形成	0.74
R	1.91	0.83	溝形成	0.73
U	1.94	0.82	レーザー照射	0.69
W	1.93	0.83	溝形成	0.71
X	1.91	0.81	異物打ち込み	0.76
Y	1.92	0.82	異物打ち込み	0.76
Z	1.91	0.81	レーザー照射	0.72
AA	1.89	0.86	レーザー照射	0.73

(実施例 5)

Si:3.5%、Ti:0.2%、C:0.05および0.08%、Cu:0および0.2%の鋼を真空溶製し、1250℃でスラブ加熱した後2.3mm厚まで熱延し、冷延では板厚を0.23mmとし引き続き、乾水素中で950℃まで加熱した後2時間保定し、さらに1150℃まで昇温して20時間保持した。その後、磁気測定を行い得られたB8値の平均値を表11に掲げた。

表 1 1

Cu量(%)	C量(%)	磁性：B8(T)	
0.01%未満	0.05	1.82	本発明
0.2	0.05	1.87	本発明
0.2	0.08	1.90	本発明

表11よりCu添加による磁気特性の向上およびC添加量の増加による磁気特性が向上する効果が見て取れる。

(実施例 6)

S i : 3.5 %、T i : 0.2 %、C : 0.05 % の鋼を真空溶製し、180 mm 厚み 450 mm 幅で連続鋳造して 4 t スラブとし、1250 °C でスラブ加熱した後 2.3 mm 厚まで熱延し、さらに冷延途中に 20 ~ 600 °C の温度で 1 ~ 60 分の熱処理を 0 回 ~ 5 回挟みながら 0.23 mm 厚まで冷延し、コイル状に巻取り、乾水素中で 950 °C まで加熱した後 2 時間保定し、さらに 1150 °C まで昇温して 20 時間保持した。その後、コイルを展開し、長さ 100 m おきに試料採取して幅エッジから 50 mm、150 mm、250 mm、350 mm 位置でエプシュタイン試料を作成し、磁気測定を行い得られた B₈ 値の平均値を表 12 に示した。

表 12

冷延途中熱 処理回数	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (分)	磁性： B ₈ (T)	
0	—	—	1.78	本発明
1	50	60	1.81	本発明
1	100	30	1.86	本発明
1	200	5	1.90	本発明
1	300	1	1.89	本発明
1	400	1	1.89	本発明
1	500	1	1.86	本発明
1	600	1	1.79	本発明
1	600	60	1.72	本発明
5	50	5	1.82	本発明
5	100	5	1.89	本発明
5	200	5	1.92	本発明
5	300	1	1.93	本発明
5	400	1	1.90	本発明
5	500	1	1.91	本発明
5	600	1	1.77	本発明

表 12 より冷間圧延途中の熱処理により磁気特性が向上する効果が明らかである。

(実施例 7)

実施例 6 の条件において圧延温度を変化させて冷間圧延を施した場合の磁気特性を表 1 3 に示す。なお、圧延温度は 1 パス目出側以降の出側温度の平均値である。

表 1 3

圧延温度 (°C)	磁性 : B 8 (T)	
3 8	1 . 7 8	本発明
5 6	1 . 8 2	本発明
1 0 3	1 . 8 7	本発明
1 8 4	1 . 8 8	本発明
2 7 5	1 . 9 0	本発明
3 9 2	1 . 8 9	本発明
4 8 8	1 . 8 6	本発明
5 7 3	1 . 7 6	本発明

表 1 3 から明らかなように、圧延温度を 1 0 0 °C ~ 5 0 0 °C の範囲とした場合に、優れた磁気特性が得られることが確認できた。

(実施例 8)

S i : 3 . 5 %、T i : 0 . 2 %、C : 0 . 0 5 ~ 0 . 1 % の鋼を真空溶製し、1 2 5 0 °C でスラブ加熱した後、2 . 3 m m 厚まで熱延し、冷延では板厚を 0 . 2 3 m m とし、引き続き、乾水素中で 9 5 0 °C まで加熱した後、2 時間保定し、さらに、1 1 5 0 °C まで昇温して 2 0 時間保持した。その後、磁気測定を行い、得られた B 8 値の平均値を表 1 4 に掲げた。

表 1 4

C 量 (%)	磁性 : B 8 (T)	
0 . 0 4 3	1 . 8 0	本 発 明
0 . 0 5 1	1 . 8 2	本 発 明
0 . 0 6 0	1 . 8 6	本 発 明
0 . 0 7 1	1 . 8 7	本 発 明
0 . 0 8 5	1 . 8 8	本 発 明
0 . 1 0 4	1 . 8 7	本 発 明

表 1 4 より、T i C 当量よりも 0 . 0 0 5 % 以上多く C を添加することにより、磁気特性が向上する効果が見て取れる。

(実施例 9)

実施例 8 の条件において、C 量が 0 . 0 8 5 % のものについて、パス毎エージングを施して冷間圧延を施した場合の磁気特性を表 1 5 に示す。

表 1 5

冷延途中熱 処理回数	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (分)	磁性 : B 8 (T)	
0	—	—	1 . 8 8	本 発 明
1	5 0	6 0	1 . 8 7	本 発 明
1	1 0 0	3 0	1 . 9 1	本 発 明
1	2 0 0	5	1 . 9 2	本 発 明
1	3 0 0	1	1 . 9 2	本 発 明
1	4 0 0	1	1 . 9 0	本 発 明
1	5 0 0	1	1 . 9 0	本 発 明
1	6 0 0	1	1 . 7 5	本 発 明
1	6 0 0	6 0	二次再結晶せず	比較例

表 1 5 より、冷間圧延途中の熱処理により磁気特性が向上する効果が見て取れる。

(実施例 1 0)

実施例 8 の条件において、C 量が 0.085% のものについて、圧延温度を変化させて冷間圧延を施した場合の磁気特性を表 16 に示す。なお、圧延温度は 1 パス目出側以降の出側温度の平均値である。

表 16

圧延温度 (°C)	磁性 : B ₈ (T)	
31	1.88	本発明
56	1.88	本発明
102	1.90	本発明
226	1.91	本発明
312	1.92	本発明
392	1.91	本発明
475	1.90	本発明
552	1.82	本発明

表 16 から明らかなように、圧延温度を 100～500°C の範囲とした場合に、優れた磁気特性が得られることが確認できた。

(実施例 11)

Si : 3.5%、Ti : 0.2%、C : 0.05% を含有した鋼を真空溶製し、180mm 厚み 450mm 幅で連続鋳造して 4t スラブとし、1250°C でスラブ加熱した後 2.3mm 厚まで熱延し、表 17 に示す条件で熱延板焼鈍を施した後酸洗し、さらに 6 連タンデム冷延機で 0.23mm 厚まで冷延してコイル状に巻取り、乾水素中で 950°C まで加熱した後 2 時間保定し、さらに 1150°C まで昇温して 20 時間保持した。熱延板焼鈍の冷却速度は冷却水量、通板速度、冷却水への添加物等を変化させて制御した。その後コイルを展開し長さ 100m おきに試料採取して幅エッジから 50mm、150mm、250mm、350mm 位置でエプシュタイン試料を作成し、合計 200 点の磁気測定を行い得られた B₈ 値の平均値を表に掲げた。

比較材においては二次再結晶不良を発生する個所が多く、その評価はB8値で行うのが簡便かつ明瞭であるので、平均B8値が低いのは安定生産が為されなかった事を意味する場合もある。

表 1 7

符号		磁性B8 (T)	
A	昇温 2 分→1150℃ 2 分保定→大気放冷	二次再結 晶せず	比較材
B	昇温 2 分→1100℃ 2 分保定→大気放冷	1.91	本発明
C	昇温 2 分→1050℃ 2 分保定→大気放冷	1.92	本発明
D	昇温 2 分→1000℃ 2 分保定→大気放冷	1.91	本発明
E	昇温 2 分→950℃ 2 分保定→大気放冷	1.91	本発明
F	昇温 2 分→900℃ 2 分保定→大気放冷	1.90	本発明
G	昇温 2 分→850℃ 2 分保定→大気放冷	1.81	本発明
H	昇温 2 分→1100℃ 2 分保定 →20℃/sec冷却	1.92	本発明
I	昇温 2 分→1100℃ 2 分保定 →40℃/sec冷却	1.90	本発明
J	昇温 2 分→1100℃ 2 分保定 →50℃/sec冷却	1.90	本発明
K	昇温 2 分→1100℃ 2 分保定 →60℃/sec冷却	1.81	本発明
L	昇温 2 分→1100℃ 2 分保定 →80℃/sec冷却	1.76	本発明
M	昇温 2 分→1050℃ 2 分保定 →900℃炉冷（在炉 2 分）→大気放冷	1.94	本発明
N	昇温 2 分→1050℃ 2 分保定 →900℃炉冷（在炉 2 分）→50℃/sec	1.93	本発明
O	昇温 2 分→1050℃ 2 分保定 →900℃炉冷（在炉 2 分）→80℃/sec	1.80	本発明

(実施例 1 2)

Si:3.5%、Ti:0.2%、C:0.07%、Cu:0.3%の鋼を真空溶製し、1250℃でスラブ加熱した後2.3mm厚まで熱延し、冷延では板厚を0.23mmとし引き続き、乾水素中で表16

に示す条件で焼鈍し、約 200℃まで冷却した後、再び高温焼鈍として乾水素中で 1200℃まで昇温して 20 時間保持した。その後、磁気測定を行い得られた B 8 値の平均値を表 18 に掲げた。

表 18

符号	冷延後高温焼鈍前の焼鈍 昇温+保定条件	B 8 (T)	
1	なし	1.82	本発明
2	室温 → 750℃ + 750℃ × 60sec (30℃/sec)	1.89	本発明 2
3	室温 → 680℃ + 680℃ × 100sec (30℃/sec)	1.83	本発明
4	室温 → 750℃ → 850℃ + 850℃ × 120sec (30℃/sec) (0.5℃/sec)	1.90	本発明 2
5	室温 → 650℃ → 850℃ + 850℃ × 120sec (30℃/sec) (0.5℃/sec)	1.81	本発明
6	室温 → 450℃ → 780℃ + 780℃ × 90sec (0.7℃/sec) (10℃/sec)	1.84	本発明
7	室温 → 720℃ + 720℃ × 30sec (0.7℃/sec)	1.83	本発明
8	室温 → 375℃ → 720℃ + 720℃ × 90sec (0.7℃/sec) (100℃/sec)	1.90	本発明 2
9	室温 → 375℃ → 720℃ → (0.7℃/sec) (100℃/sec) (50℃/sec) 1200℃ + 1200℃ × 2sec	1.77	比較材
10	室温 → 375℃ → 720℃ → (0.7℃/sec) (100℃/sec) (50℃/sec) 1120℃ + 1120℃ × 2sec	1.91	本発明 2
11	室温 → 375℃ → 820℃ + 820℃ × 5sec (0.7℃/sec) (3℃/sec)	1.94	本発明 3
12	室温 → 900℃ + 900℃ × 10sec (10℃/sec)	1.95	本発明 3
13	室温 → 900℃ → 1100℃ + 1100℃ × 5sec (10℃/sec) (0.7℃/sec)	1.90	本発明 2

表 18 より少なくとも 400℃から 700℃の温度範囲を 1℃/sec 以上で昇温させ、700℃以上 1150℃以下の焼鈍が施された場合、鉄損低減効果が顕著となる $B 8 > 1.88 T$ が得られる事になり、磁気特性が向上する効果が明らかである。これらは表中に「本発明 2」と記した。更には、1℃/sec の昇温速度範囲を

800℃以上に広げ、引き続き保定温度を1050℃以下に制限すると、ますます顕著なB8向上効果が発揮され、高級グレード特性材が得られる事が見て取れる。これらは表中に「本発明3」と記した。

次に、同様の温度サイクルを下表に示す様に取りながら冷却することなく引き続き仕上焼鈍を施した場合の結果を表19に示す。この様な焼鈍は、例えば電気を用いた直接通電加熱、誘導加熱、あるいはナトリウムなどの熔融金属に浸漬したりする事で実現できるが、ここでは鋼板への直接通電加熱で温度サイクルを実現した。

表 1 9

1 4	室温 → 750℃ + 750℃ × 60sec → (30℃/sec) (15℃/hr) 1200℃ + 1200℃ × 20hr	1.90	本発明 2
1 5	室温 → 900℃ + 900℃ × 10sec → (10℃/sec) (15℃/hr) 1200℃ + 1200℃ × 20hr	1.96	本発明 3
1 6	室温 → 900℃ → 1100℃ + 1100℃ × 5sec (10℃/sec) (0.7℃/sec) → 1200℃ + 1200℃ × 20hr (15℃/hr)	1.89	本発明 2

以上から、昇温後冷却する、しないに関わらず、本発明の効果が得られることが示される。

(実施例 1 3)

Si:3.5%、Ti:0.2%、C:0.07%の鋼を転炉溶製し、1250℃でスラブ加熱した後2.3mm厚まで熱延し、冷延では板厚を0.23mmとし引き続き、高温焼鈍として乾水素中で1200℃まで昇温して20時間保持した。この際の、熱延コイル巻取り温度および仕上焼鈍の昇温パターンと、その後、磁気測定を行い得

られた B 8 値の平均値を表 2 0 に掲げた。

表 2 0

巻取り温度 (°C)	仕上焼鈍昇温パターン	B8 (T)	
6 0 0	室温→1000°C→4hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (100°C/hr)	1.90	本発明
7 0 0	室温→1000°C→4hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (100°C/hr)	1.90	本発明
8 0 0	室温→1000°C→4hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (100°C/hr)	1.89	本発明
9 0 0	室温→1000°C→4hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (100°C/hr)	1.80	本発明
6 0 0	室温→1200°C (1000°C/hr)	二次再結 晶せず	比較材
6 0 0	室温→900°C→2hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (1000°C/hr)	二次再結 晶せず	比較材
6 0 0	室温→1050°C→2hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (1000°C/hr)	1.90	本発明
6 0 0	室温→1150°C→20hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (1000°C/hr)	二次再結 晶せず	比較材
6 0 0	室温→1200°C (15°C/hr)	1.81	本発明
5 0 0	室温→1200°C (15°C/hr)	1.89	本発明
4 0 0	室温→1200°C (15°C/hr)	1.91	本発明
3 0 0	室温→1200°C (15°C/hr)	1.94	本発明
4 0 0	室温→900°C→2hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (1000°C/hr)	1.83	本発明
4 0 0	室温→900°C→20hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (1000°C/hr)	1.92	本発明
4 0 0	室温→700°C→20hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (1000°C/hr)	1.81	本発明
4 0 0	室温→700°C→200hr 保定→1200°C (1000°C/hr) (1000°C/hr)	1.93	本発明
5 0 0	室温→1200°C (50°C/hr)	1.89	本発明
3 0 0	室温→1200°C (100°C/hr)	1.83	本発明
4 0 0	室温→850°C→20hr 保定→1200°C (100°C/hr) (15°C/hr)	1.90	本発明

表 2 0 より、巻取り温度が 5 0 0 °C を超えるときは、1 0 0 0 °C 以下の温度での滞在時間が短ければ良好な磁気特性が得られる事が解る。1 0 0 0 °C 以下の滞在温度が長い時、十分長い時間が必要となるが、それと同時に巻取り温度は 5 0 0 °C 以下の低温で実行しな

いと良好な磁気特性は得られない。

産業上の利用可能性

本発明は、電気機器に用いられる軟磁性材料である磁束密度が高く皮膜密着性の優れた一方向性電磁鋼板および二方向性電磁鋼板を提供することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 質量%で、Si : 2.5% ~ 4.5%、Ti : 0.01% ~ 0.4%、C、N、S、Oをそれぞれ0.005%以下を含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼板であって、その表面にTi、或いはTiとNb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、Wのうちの1種以上のC化合物からなる皮膜を有することを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

2. 質量%で、Si : 2.5% ~ 4.5%、Ti : 0.01% ~ 0.4%、C、N、S、Oをそれぞれ0.005%以下を含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼板であって、その表面にTi、或いはTiとNb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、Wのうちの1種以上のC化合物からなる皮膜を有し、磁束密度B₈が1.88 T以上であることを特徴とする請求項1記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

3. 皮膜を形成するTi、或いはTiとNb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、Wのうちの1種以上のC化合物の平均厚みが0.1 μm以上であることを特徴とする請求項1または2記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

4. 皮膜を形成するTi、或いはTiとNb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、Wのうちの1種以上のC化合物が平均粒径で0.1 μm以上の結晶粒からなることを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

5. Ti、或いはTiとNb、Ta、V、Hf、Zr、Mo、Cr、Wのうちの1種以上のC化合物皮膜上に絶縁コーティングが施されたことを特徴とする請求項1 ~ 4のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

6. 請求項1～5のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板であって、鋼板表面に傷導入、歪付与、溝形成および異物混入のうち少なくとも1つの手段により磁区細分化がなされていることを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

7. 質量%で、Si : 2.5%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.035～0.1%、N、S、Oをそれぞれ0.01%以下を含み残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、900℃以上1100℃未満の焼鈍を30分以上施し、引き続き1100℃以上の焼鈍を15時間以上施すことを特徴とする請求項1～6のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

8. 質量%で、Si : 2%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : $(0.251 \times [\text{Ti}] + 0.005)$ %以上含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする請求項1～6のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

9. 質量%で、Si : 2%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.035～0.1%、Sn、Sb、Pb、Bi、Ge、As、Pの一種または二種以上を合計で0.005%～0.05%含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする請求項1～6のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

10. 質量%で、Si : 2%～4.5%、Ti : 0.1%～0.4%、C : 0.025%以上、Cu : 0.03%以上0.4%以下

含み、残部実質的に F e および不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

1 1 . 質量%で、S i : 2 % ～ 4 . 5 %、T i : 0 . 1 % ～ 0 . 4 %、C : 0 . 0 3 5 ～ 0 . 1 %、残部 F e および不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延し、熱延の仕上げ圧延完了後 1 0 秒以内に鋼板温度を 8 0 0 °C 以下に冷却し、8 0 0 °C から 2 0 0 °C までの冷却速度を 4 0 0 °C / h r 以下とし、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

1 2 . 熱延の仕上げ圧延完了後 1 0 秒以内に 8 0 0 °C 以下で巻取り、コイル化することによる自己保熱効果で巻取り温度から 2 0 0 °C までの冷却速度を 4 0 0 °C / h r 以下とすることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

1 3 . 質量%で、S i : 2 % ～ 4 . 5 %、T i : 0 . 1 % ～ 0 . 4 %、C : 0 . 0 3 5 ～ 0 . 1 %、残部 F e および不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延し、引き続き熱延板焼鈍を 1 1 0 0 °C 以下 9 0 0 °C 以上で行い、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

1 4 . 質量%で、S i : 2 % ～ 4 . 5 %、T i : 0 . 1 % ～ 0 . 4 %、C : 0 . 0 3 5 ～ 0 . 1 %、残部 F e および不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延し、熱延板焼鈍時の冷却速度を 5 0 °C / s e c 以下で行い、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の皮膜密

着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

15. 質量%で、Si : 2.5% ~ 4.5%、Ti : 0.1% ~ 0.4%、C : 0.03% ~ 0.10%を含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、次いで冷延する際に、冷間圧延の複数パスのパス間に100℃ ~ 500℃の温度域で1分以上保持する熱処理を少なくとも1回施し、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする請求項1 ~ 6のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

16. 質量%で、Si : 2.5% ~ 4.5%、Ti : 0.1% ~ 0.4%、C : 0.03% ~ 0.10%を含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、次いで冷間圧延を1パス目の出側以降100℃ ~ 500℃の温度域で行い、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする請求項1 ~ 6のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

17. 質量%で、Si : 2%以上4.5%以下、Ti : 0.1%以上0.4%以下、C : 0.025%以上含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延した後、少なくとも400℃から700℃の温度範囲を1℃/秒以上で昇温させ、700℃以上1150℃以下の焼鈍を施し、引き続き高温焼鈍を施すことを特徴とする請求項1 ~ 6のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

18. 質量%で、Si : 2%以上4.5%以下、Ti : 0.1%以上 ~ 0.4%以下、C : 0.025%以上含み、残部実質的にFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延した後、少なくとも400℃から800℃の温度範囲を1℃/秒以上で昇温させ、800℃以上1050℃以下の焼鈍を施し、引き

続き高温焼鈍を施すことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

19. 質量%で、Si : 2% ～ 4.5%、Ti : 0.1% ～ 0.4%、C : 0.035 ～ 0.1%、残部 Fe および不可避免的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延し、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施し、これに際してその 700℃ から 1000℃ の間の昇温過程において、連続的もしくは等温保定を含む階段的に昇温し、そのうちのいずれかの温度 T℃ を基準にして、T から T + 100℃ の間の滞在時間 t を

$$t \geq 5^x, \quad x = 9 - T / 100, \quad \text{または、} \quad 0.5 \geq 5^x \quad \text{の時、} \\ t \geq 0.5$$

となるように焼鈍時間を制御することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

20. 請求項 19 において、ストリップ鋼板を熱延完了後 10 秒以内に 500℃ 以下で巻取り、コイル化することの自己保熱効果で 200℃ までの冷却速度を 200℃ / h r 以下とすることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

21. 請求項 7 ～ 20 のいずれかの項において純化焼鈍を 1100℃ 以上で 15 時間以上施すことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかの項に記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

22. 質量%で、Si : 2.5% ～ 4.5%、Ti : 0.1% ～ 0.4%、C : 0.035 ～ 0.1%、N、S、O をそれぞれ 0.01% 以下を含み残部実質的に Fe および不可避免的不純物からなる鋼を溶製し、鑄造し、熱延し、冷延し、900℃ 以上 1100℃ 未満の焼鈍を 30 分以上施し、引き続き 1100℃ 以上の焼鈍を施し

、次いで700℃以上の温度で平坦化焼鈍を行い、更に絶縁コーティングの塗布、焼き付けを行うことを特徴とする請求項5に記載の皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

23. 請求項1～6のいずれかの項に記載の方向性電磁鋼板であって、鋼板表面に傷導入、歪み付与、溝形成および異物混入のうち少なくとも1つの手段により磁区細分化が成されたことを特徴とする皮膜密着性の極めて優れた方向性電磁鋼板。

Fig.1(b)

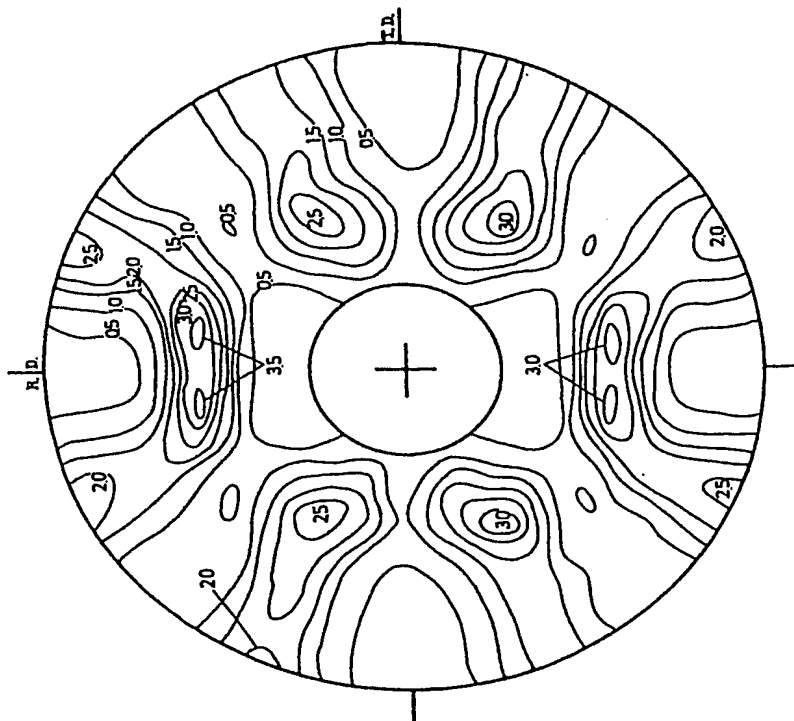


Fig.1(a)

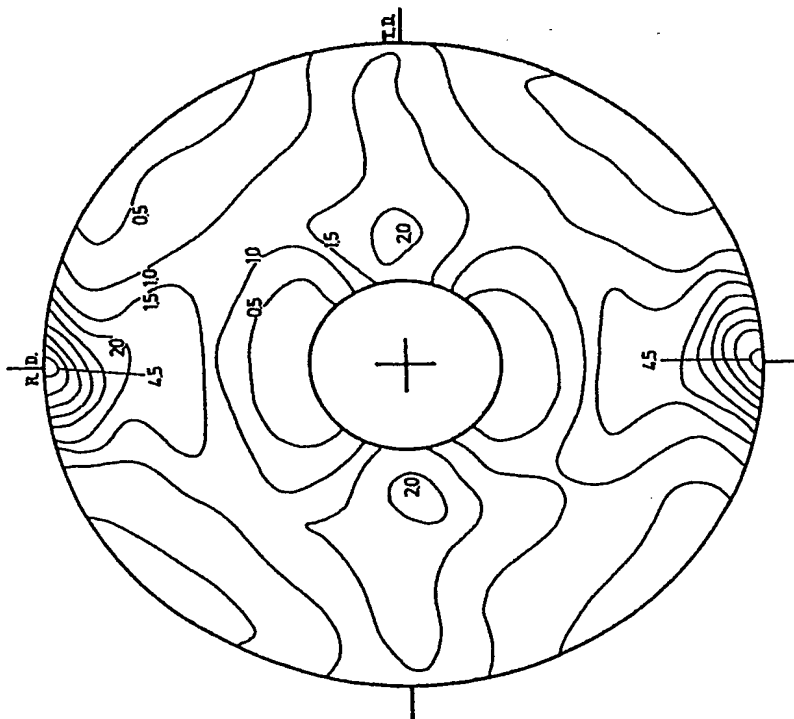


Fig.2

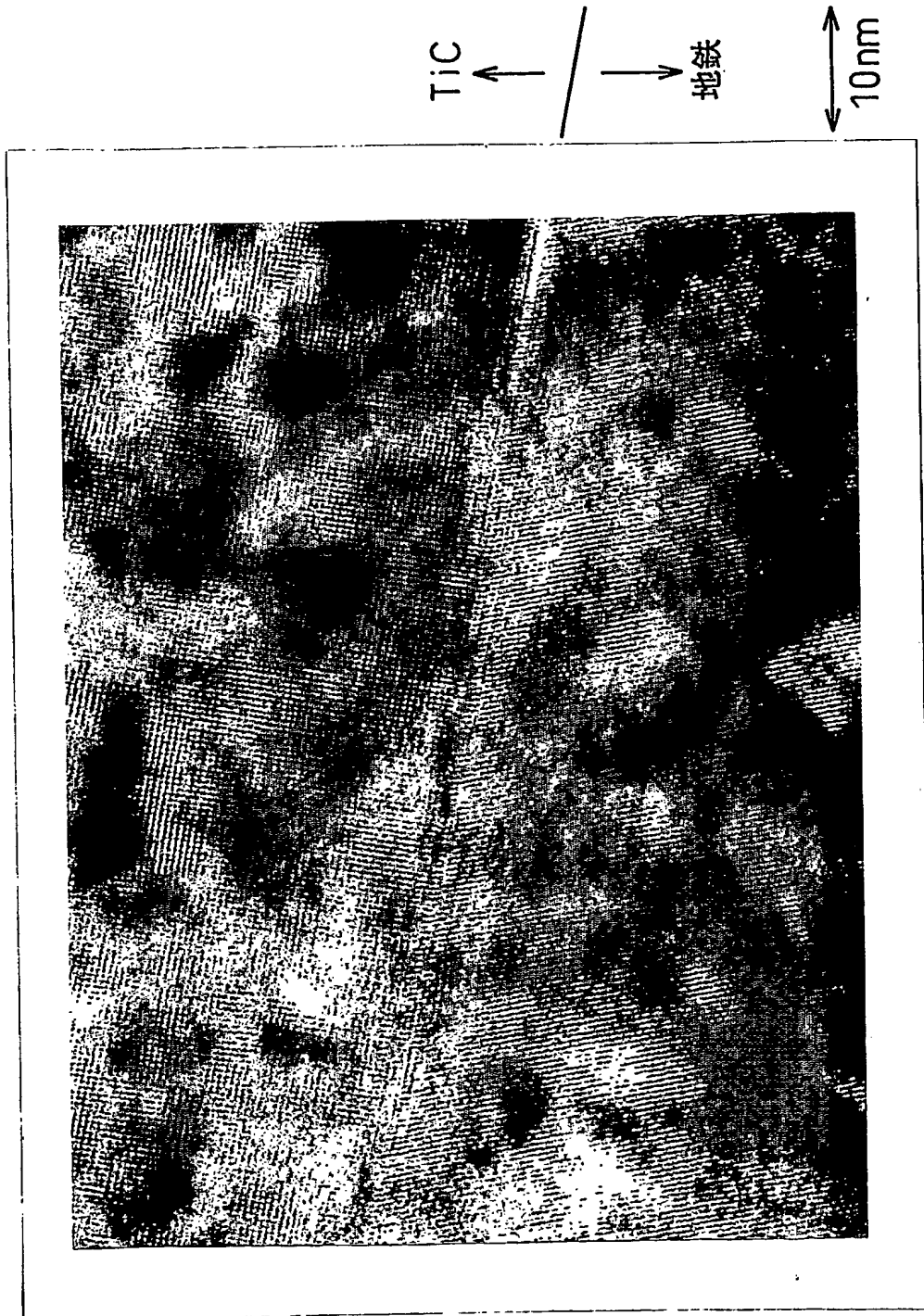


Fig.3

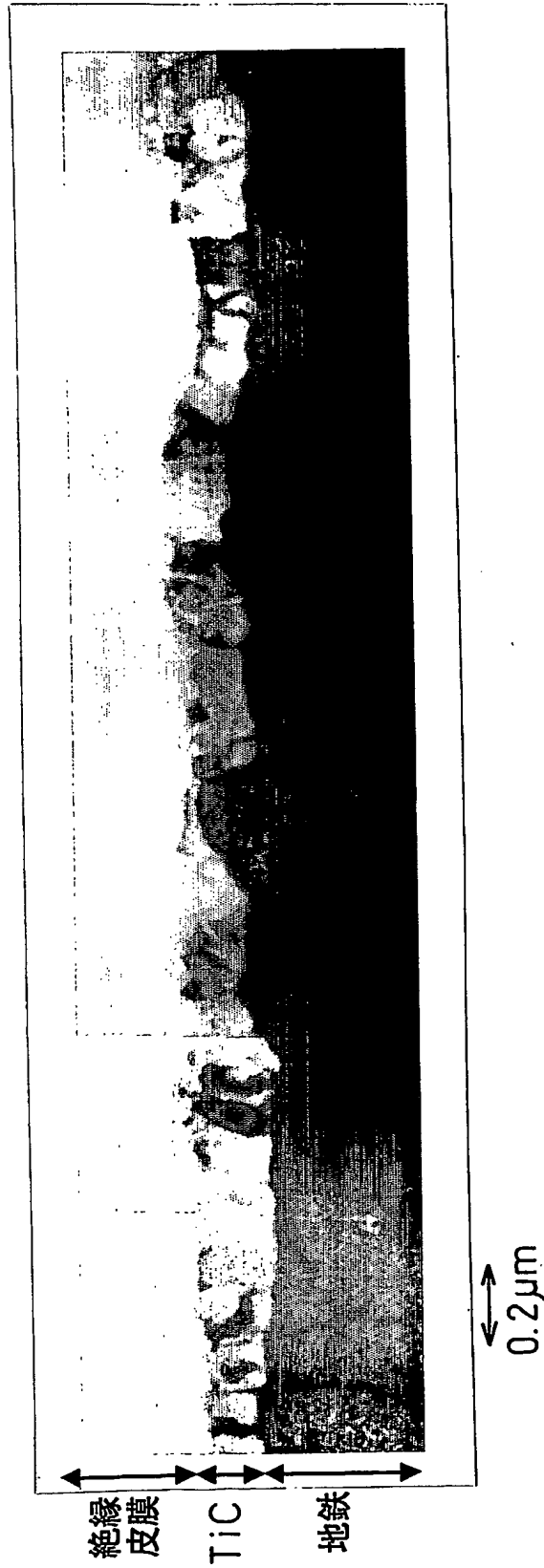
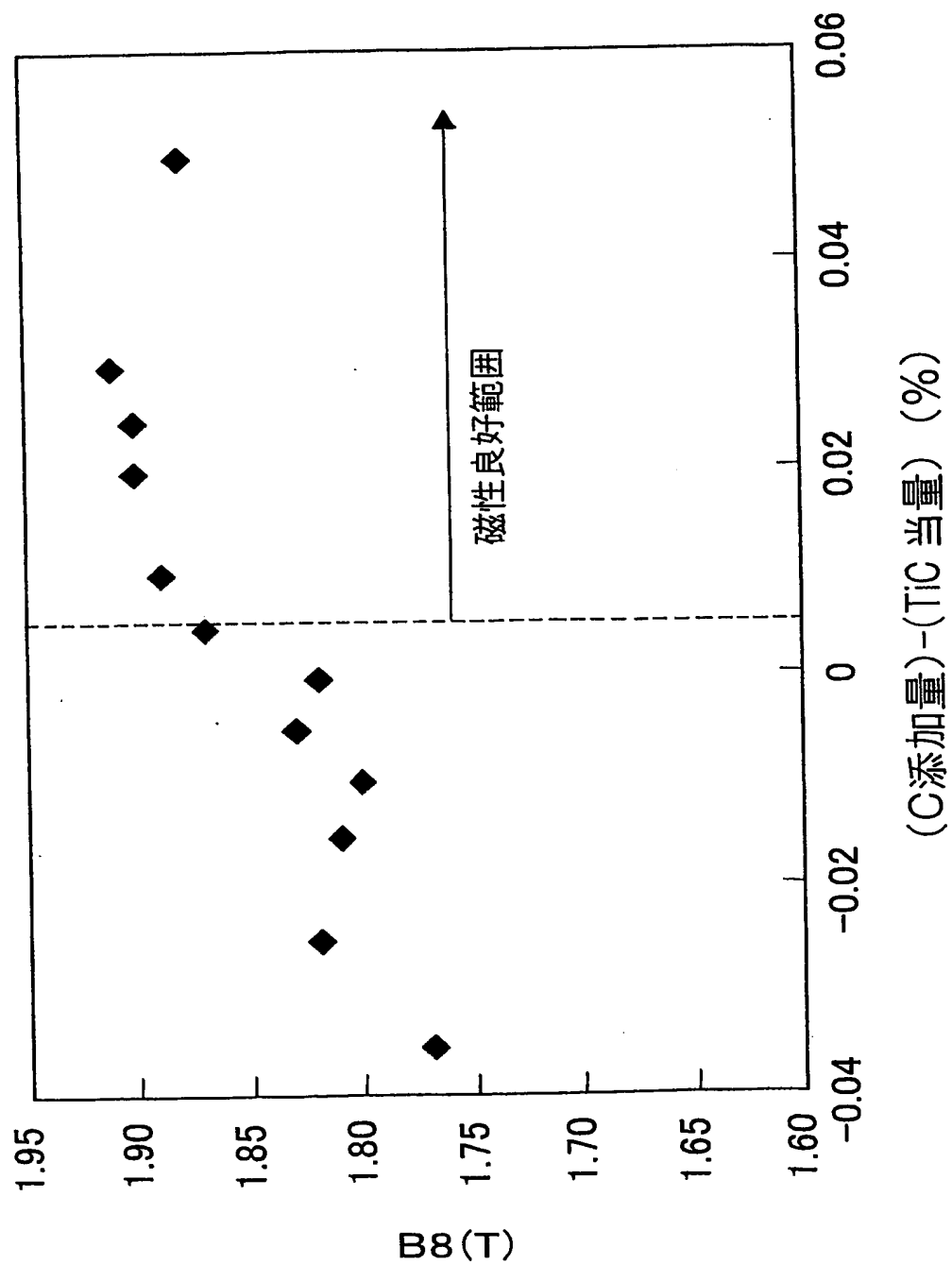


Fig. 4



BEST AVAILABLE COPY

Fig. 5(b)

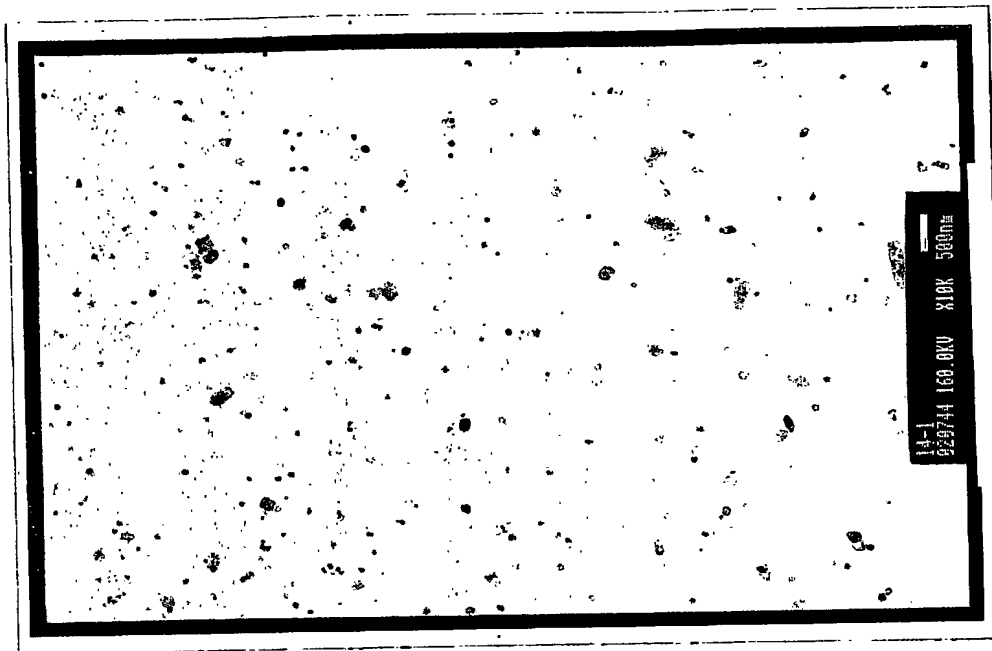


Fig. 5(a)

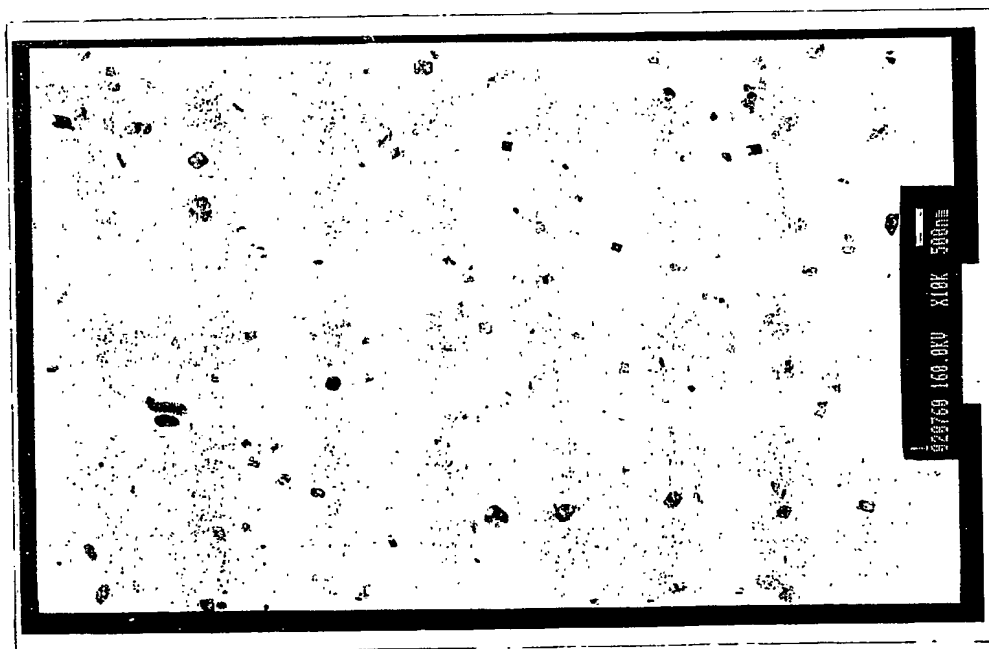


Fig. 6

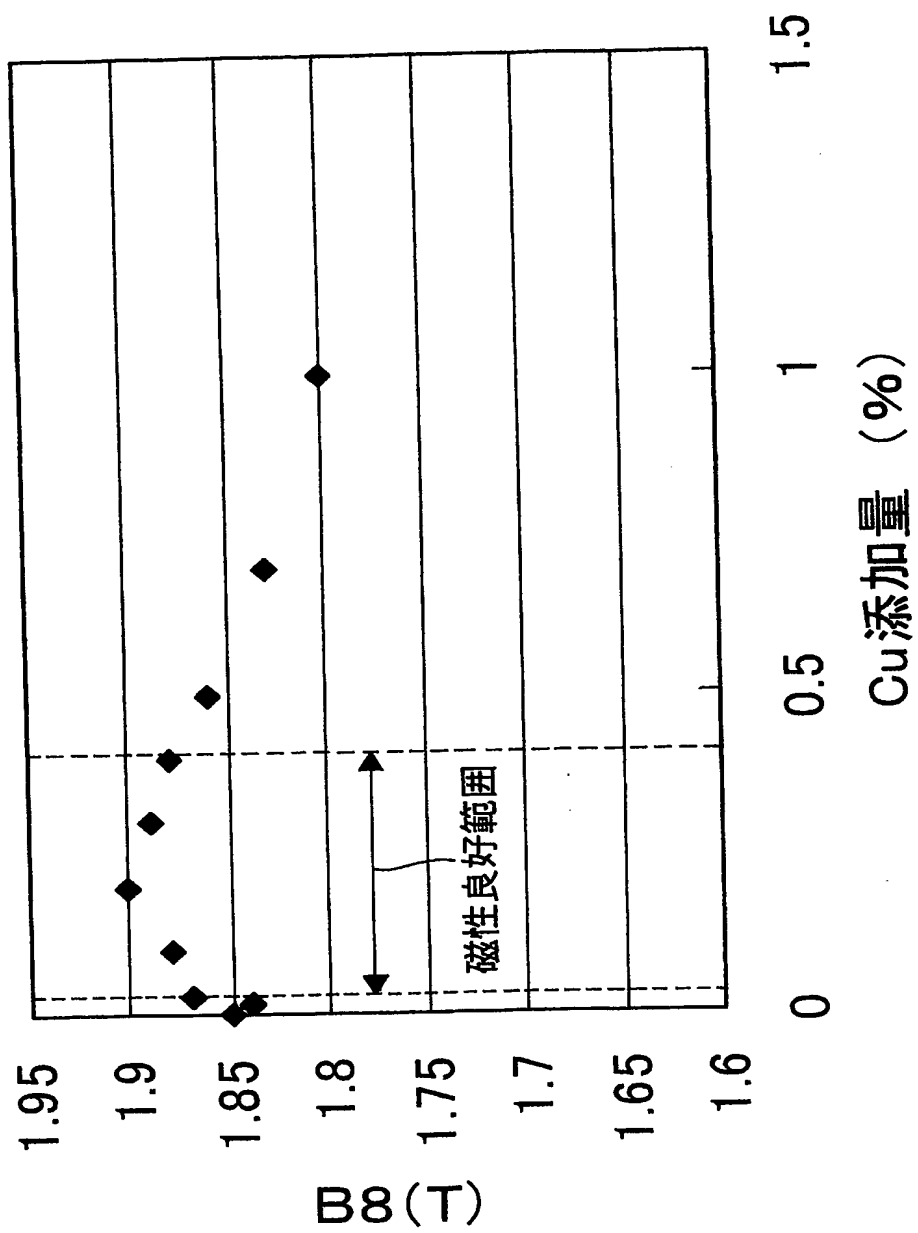


Fig.7

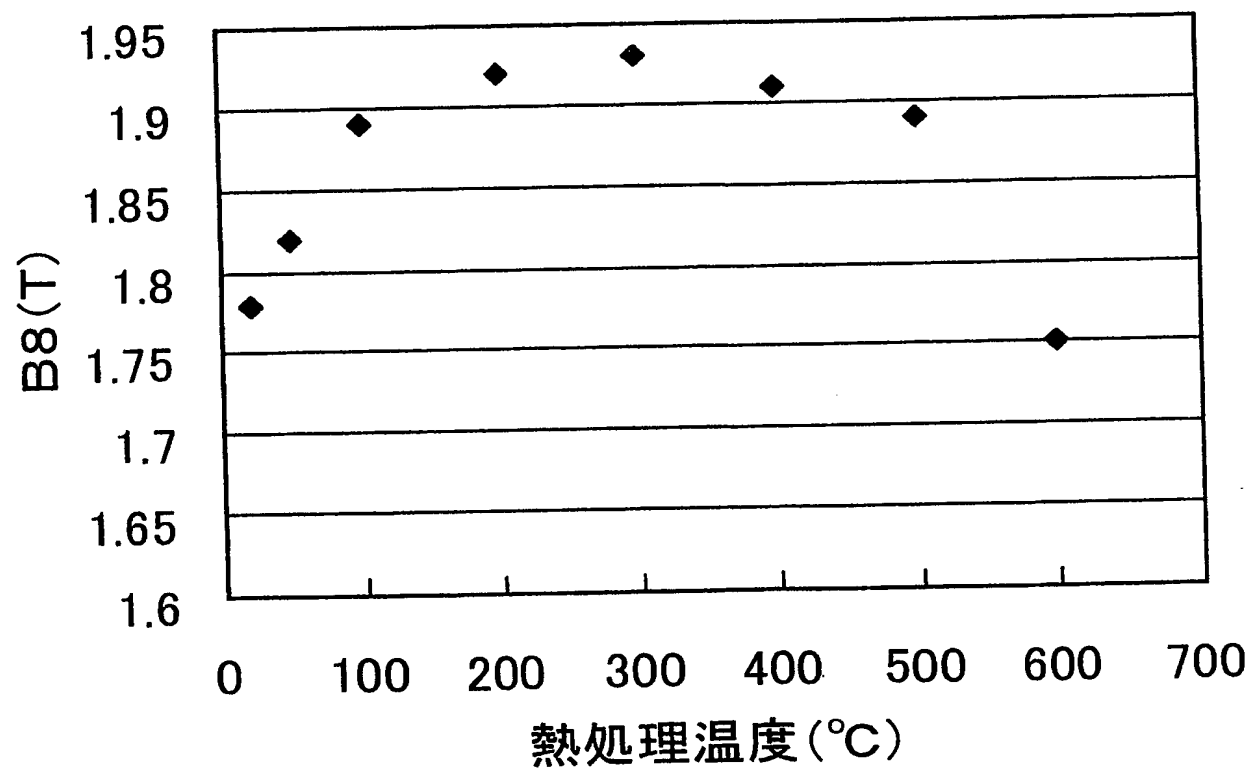


Fig. 8

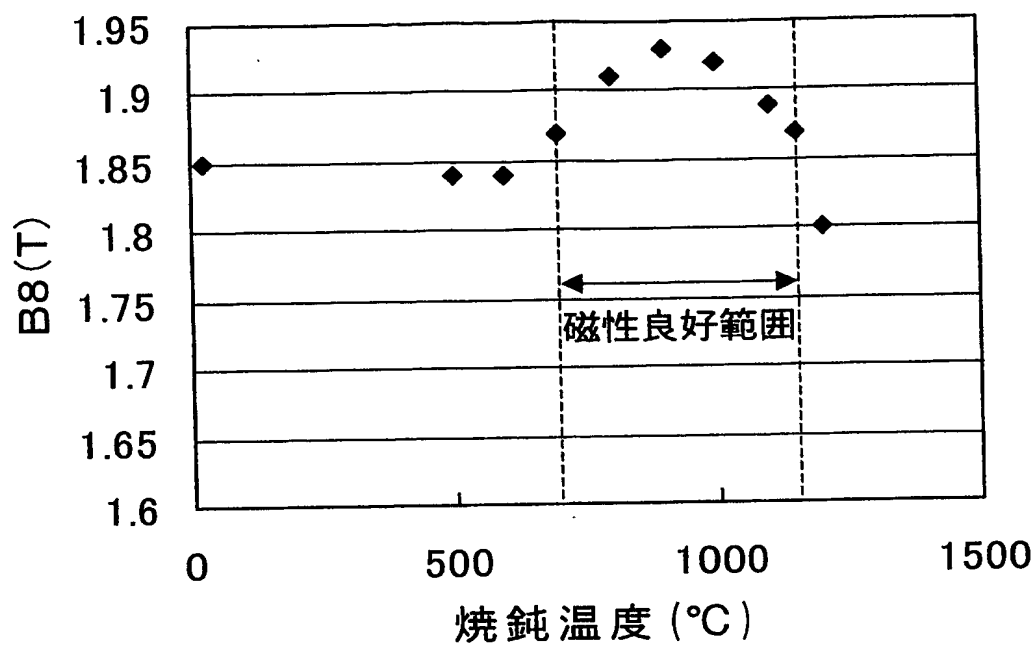


Fig. 9

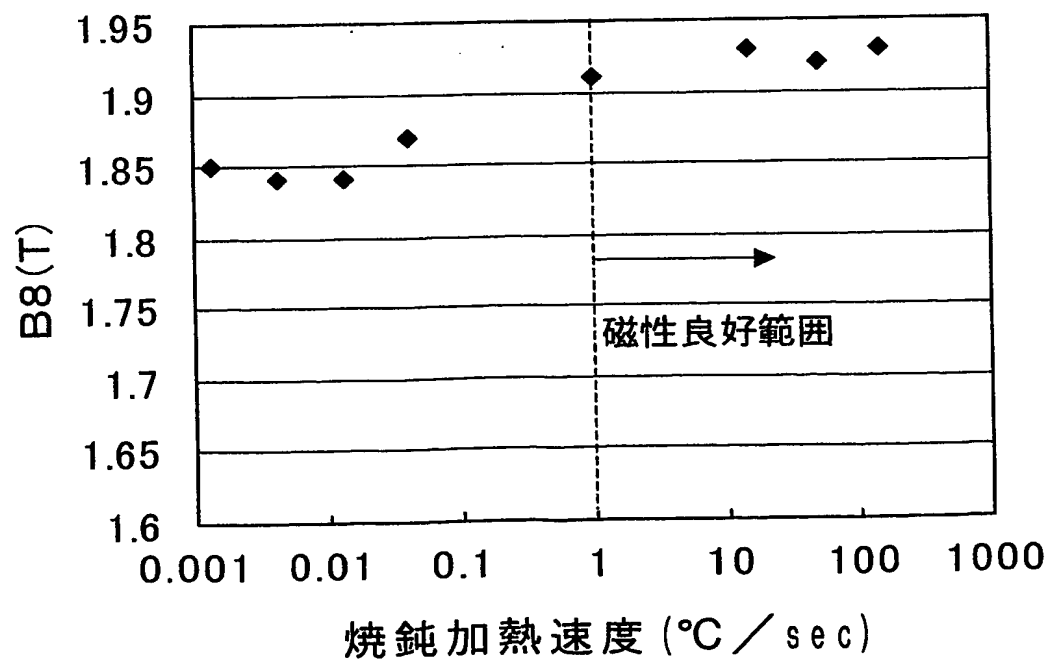


Fig.10

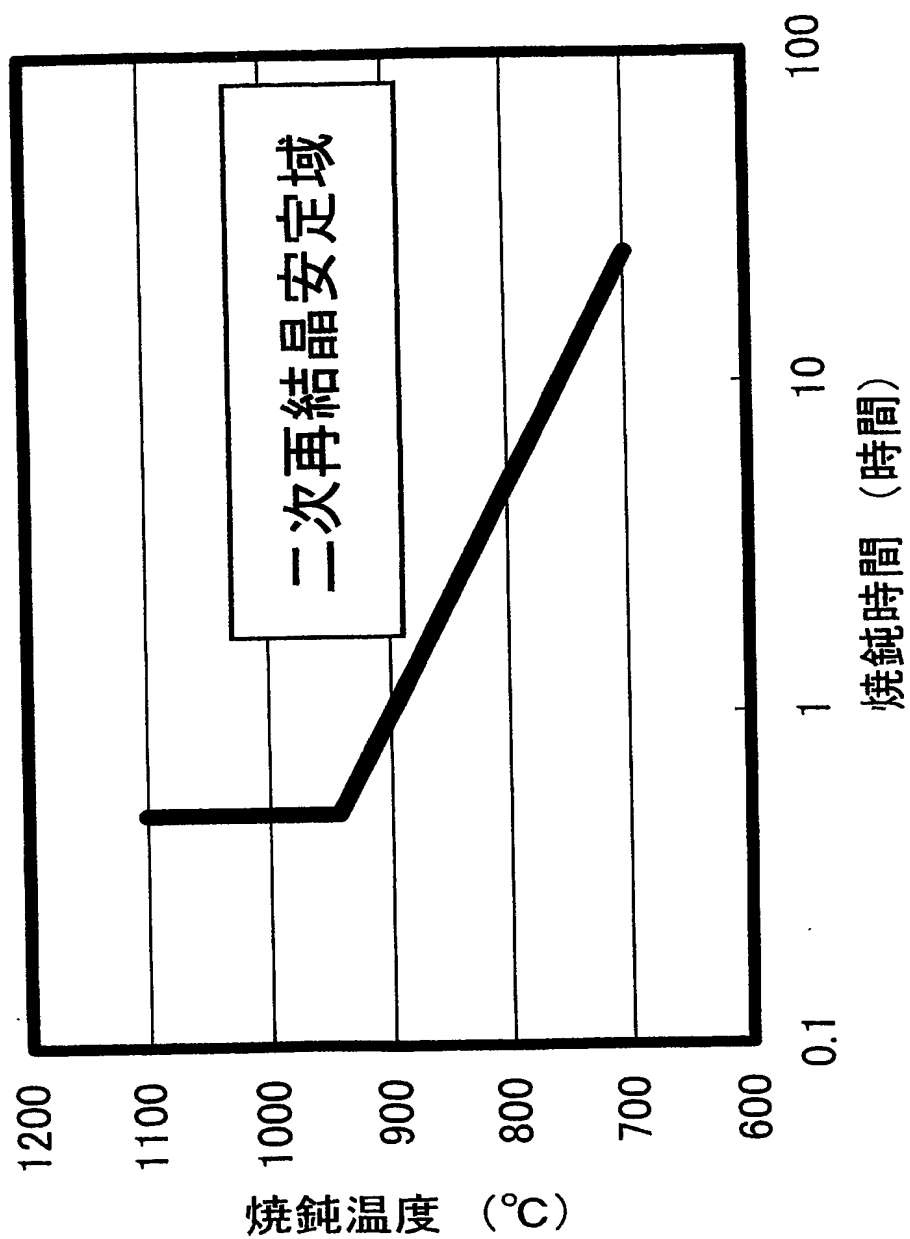


Fig. 11(a)

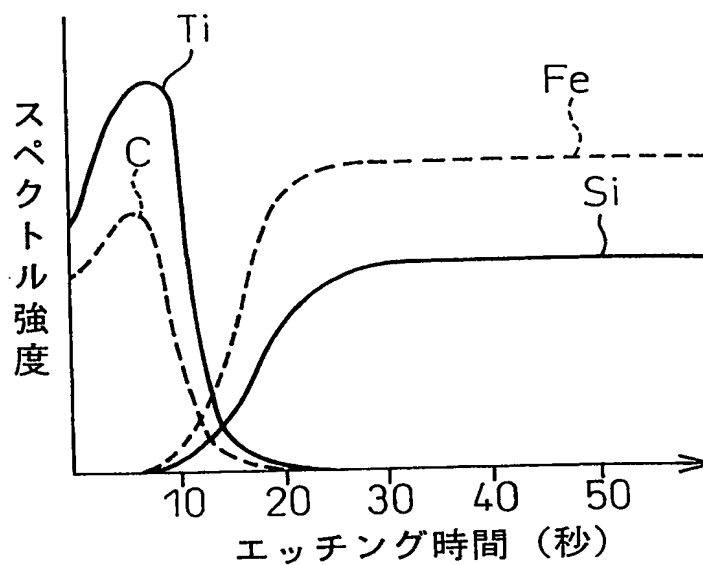


Fig. 11(b)

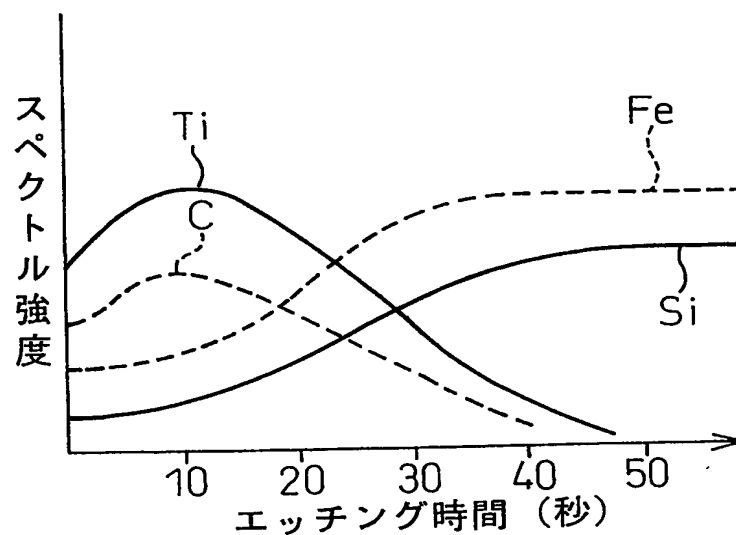
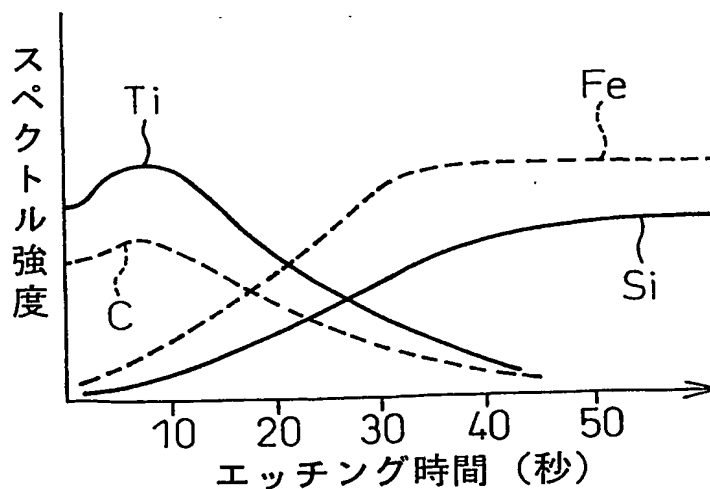


Fig. 11(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, C21D8/16, H01F1/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00, C21D8/16, H01F1/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-70520 A (KAWASAKI STEEL CORP.), 01 April, 1987 (01.04.87), Claims; page 4, lower left column; page 5, lower right column (Family: none)	1-23
A	EP 0193324 A2 (KAWASAKI STEEL CORP.), 03 September, 1986 (03.09.86), Claims & JP 62-23984 A (KAWASAKI STEEL CORP.), 31 January, 1987 (31.01.87), Claims	1-23
A	JP 8-279408 A (Nippon Steel Corp.), 22 October, 1996 (22.10.96), Claims (Family: none)	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 10 June, 2003 (10.06.03)

Date of mailing of the international search report
 24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00, C21D8/16, H01F1/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00, C21D8/16, H01F1/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-70520 A (川崎製鉄株式会社), 1987. 04. 01, 特許請求の範囲, 第4頁左下欄, 第5頁右下欄 (ファミリーなし)	1-23
A	EP 0193324 A2 (KAWASAKI STEEL CORPORATION), 1986. 09. 03, Claims & JP 62-23984 A (川崎製鉄株式会社), 1987. 01. 31, 特許請求の範囲	1-23
A	JP 8-279408 A (新日本製鐵株式会社), 1996. 10. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-23

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 06. 03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小柳 健悟



4K

8417

電話番号 03-3581-1101 内線 3435